PCT National Publication Gazette

National Patent Publication No.	2002-520683
Date of National Publication:	July 9, 2002
International Classes:	G02B 1/00 5/18 5/26 5/28 6/12

(78 pages in all)

Title of the Invention:	Optical Devices
Patent Appln. No.	2000-560621
Filing Date:	July 14, 1999
Date of Filing Translation:	January 15, 2001
International Filing No.	PCT/GB99/02263
International Publication No.	WO00/04593
International Publication Date:	January 27, 2000
Priority Claimed:	Country: United Kingdom Filing Date: July 14, 1998 Serial No. 9907802.4
Inventors:	Nir TESSLER, Peter HO and Richard Henry FRIEND
Applicant:	Cambridge Display Technology Ltd.

(transliterated, therefore the spelling might be incorrect)

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公表特許公報（Ａ）　(11)特許出願公表番号
特表2002－520683
（P2002－520683A）
(43)公表日　平成14年７月９日(2002.7.9)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｇ０２Ｂ　1/00		Ｇ０２Ｂ	1/00	２Ｈ０４７
5/18			5/18	２Ｈ０４８
5/26			5/26	２Ｈ０４９
5/28			5/28	２Ｈ０７９
6/12		Ｇ０２Ｆ	1/01	Ａ　２Ｋ００２

審査請求　有　　予備審査請求　有　（全 78 頁）　最終頁に続く

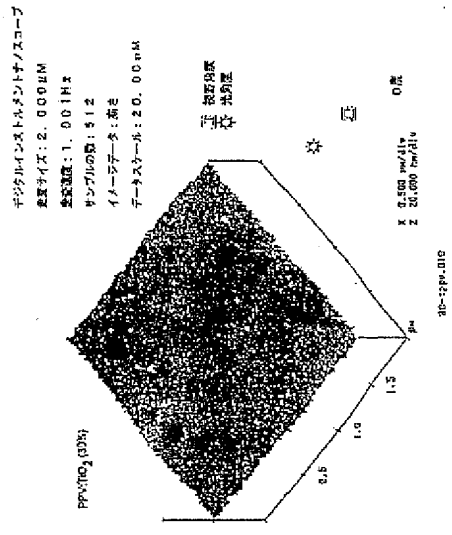
(21)出願番号　特願2000－560621(P2000－560621)
(86)(22)出願日　平成11年７月14日(1999.7.14)
(85)翻訳文提出日　平成13年１月15日(2001.1.15)
(86)国際出願番号　ＰＣＴ／ＧＢ９９／０２２６３
(87)国際公開番号　ＷＯ００／０４５９３
(87)国際公開日　平成12年１月27日(2000.1.27)
(31)優先権主張番号　９８１５２７１．３
(32)優先日　平成10年７月14日(1998.7.14)
(33)優先権主張国　イギリス（ＧＢ）
(31)優先権主張番号　９９０７８０２．４
(32)優先日　平成11年４月６日(1999.4.6)
(33)優先権主張国　イギリス（ＧＢ）

(71)出願人　ケンブリッジ　ディスプレイ　テクノロジー　リミテッド
イギリス国、ケンブリッジ　シーピー３　０ティーエックス　マディングリー　ロード　マディングリー　ライズ　グリーンウィッテ　ハウス
(72)発明者　テスラー、ニール
イスラエル、ハイファ　32000、テクニオン、イーイー　デプト．
(74)代理人　弁理士　千葉　剛宏　（外１名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光学デバイス

(57)【要約】
光透過性ナノ粒子が実質的に均一に分散された有機材料からなる層を有する光学デバイス。



【特許請求の範囲】

【請求項１】

光透過性ナノ粒子が実質的に均一に分散された有機材料からなる層を有することを特徴とする光学デバイス。

【請求項２】

請求項１記載の光学デバイスにおいて、ナノ粒子の直径が概ね３０ｎｍ未満であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項３】

請求項１または２記載の光学デバイスにおいて、ナノ粒子の存在が、層が有する材料特性の少なくとも１つに影響を与えることを特徴とする光学デバイス。

【請求項４】

請求項３記載の光学デバイスにおいて、前記材料特性が光学的性質であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項５】

請求項４記載の光学デバイスにおいて、前記材料特性が屈折率であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、ナノ粒子が表面に被覆物質を有することを特徴とする光学デバイス。

【請求項７】

請求項６記載の光学デバイスにおいて、表面被覆物質は、層の光学的および／または電気的性質の少なくとも１つに影響を与え、かつ／またはナノ粒子と有機材料との相互作用に影響を与える物質であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項８】

請求項７記載の光学デバイスにおいて、表面被覆物質が色素であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項９】

請求項８記載の光学デバイスにおいて、色素が蛍光色素であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１０】

請求項１～９のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、発光材料が有機材料からなることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１１】

請求項９に従属する請求項１０記載の光学デバイスにおいて、蛍光色素が、発光有機材料の発光周波数において吸光性であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１２】

請求項５または請求項５に従属する請求項６～１１のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、前記層に隣接する層をさらに備える積層体を含み、当該層は光反射性構造体をなすことを特徴とする光学デバイス。

【請求項１３】

請求項１２記載の光学デバイスにおいて、当該層は、分布ブラッグ反射器（distributed Bragg reflector）をなすことを特徴とする光学デバイス。

【請求項１４】

請求項５または請求項５に従属する請求項６～１１のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、当該光学デバイスは、屈折率が比較的低い２層間に配置された屈折率が比較的高い層からなる光学的導波路を備え、かつこれら３層のうちの１つが有機材料からなる前記層であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１５】

請求項１４記載の光学デバイスにおいて、屈折率が比較的高い２層は、これらの層の屈折率に影響を与える光透過性のナノ粒子が実質的に均一に分散された有機材料からなることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１６】

請求項１４または１５記載の光学デバイスにおいて、導波路の長手方向に沿う発光材料からなる層を備えることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１７】

請求項１６記載の光学デバイスにおいて、デバイスにおけるエネルギ準位のプロファイルが、前記発光材料からなる層における発光を促進するように整えられていることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１８】

請求項１～１７のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、有機材料からなる層におけるナノ粒子の存在が、有機材料の形態に影響を与えることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１９】

請求項１８記載の光学デバイスにおいて、有機材料からなる層におけるナノ粒子の存在が、有機材料が結晶化することを抑制することを特徴とする光学デバイス。

【請求項２０】

請求項１～１９のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、有機材料からなる層におけるナノ粒子の量が、５～５０体積％であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項２１】

請求項１～２０のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、有機材料が高分子材料であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項２２】

請求項１～２１のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、有機材料が半導体高分子材料であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項２３】

請求項２１または２２記載の光学デバイスにおいて、有機材料が極性溶媒に対して可溶であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項２４】

複数の層を有する反射構造体からなる光学デバイスであって、それぞれの層が半導体共役高分子からなり、かつ隣接する層同士の屈折率が互いに異なることを特徴とする光学デバイス。

【請求項２５】

請求項２４記載の光学デバイスにおいて、少なくとも１つの層が、実質的に均一に分散された光透過性のナノ粒子を含有することを特徴とする光学デバイス。

【請求項２６】

請求項２４または２５記載の光学デバイスにおいて、少なくとも１つの層が、部分的にドープされた半導体共役高分子からなることを特徴とする光学デバイス。

【請求項２７】

請求項２６記載の光学デバイスにおいて、半導体共役高分子におけるドーピング量は、当該半導体共役高分子が完全にドープされた場合の１０分の１未満であることを特徴とする光学デバイス。

【請求項２８】

請求項２４～２７のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、極性の層が分布ブラッグ反射器をなすことを特徴とする光学デバイス。

【請求項２９】

請求項２４～２８のいずれか１項に記載の光学デバイスにおいて、発光領域と１対の電極とを備え、前記極性の層および発光領域が電極間に配置されていることを特徴とする光学デバイス。

【請求項３０】

互いに異なる屈折率を有する極性の層が交互に配置され、各層にはナノ粒子が実質的に均一に分散されていることを特徴とする反射構造体。

【請求項３１】

蛍光性のナノ粒子が実質的に均一に分散された発光層を備えることを特徴とする発光デバイス。

【請求項３２】

屈折率が発光層に比して低い２個の導波層間に配置された発光層を備え、かつ発光層および／または導波層にナノ粒子が実質的に均一に分散されていることを特徴とする発光デバイス。

【請求項３３】

図面を参照して本明細書中で実質的に開示された光学デバイス。

【請求項３４】

光透過性のナノ粒子が実質的に均一に分散された有機材料からなる層を形成する工程を有することを特徴とする光学デバイスの製造方法。

【請求項３５】

図面を参照して本明細書中で実質的に開示された光学デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、光学デバイスに関し、特に、粒子を含むデバイスに関する。

【０００２】

ナノ粒子とは、寸法が極めて小さい粒子のことであり、典型的には直径１００ｎｍ未満の粒子である。コロイド化学により充分に特定されたナノ粒子の調製物は、少なくとも１９８０年代初頭に示されている。この分野における最近の技術の総説は、Ｍ Ｐ Pileni, Langmuir, 13, 1997, 3266-3279に示されている。ナノ粒子を作製するプロセス法として確立された主なものは３つ存在する。すなわち、ミクロエマルジョンプロセス法、ゾルーゲルプロセス法、および、主にＣｄＳｅのような半導体ナノ粒子を作製するために使用される高温処理プロセス法である。

【０００３】

ミクロエマルジョンの合成原理は、上記文献中に詳細に記載されている。最近の研究については、例えば、F. J. ArriagadaとK. Osseo-Asare、「エアロゾルＯＴ逆ミクロエマルジョンにおけるナノ寸法のシリカの合成」、Journal of Colloid and Interface Science 170 (1995) pp. 8-17；V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishar, A. MorroneおよびD. O. Shar、「ミクロエマルジョンを媒介するナノ層TiO_2粒子の合成、キャラクタリゼーションおよび特性」、Langmuir 11 (1995) pp. 3307-3311；H. Sakai, H. Kawahara, M. ShimazakiおよびM. Abe、「逆ミセルの内部水相における加水分解および縮合反応を使用する超微細二酸化チタン粒子の調製：アルコール添加の効果」、Langmuir 14 (1988) pp. 2208-2212；J. TanoriとM. P. Pileni、「コロイド系を型として使用することによる銅金属粒子の形状の制御」、Langmuir 13 (1997) pp. 639-646等を参照することができる。ミクロエマルジョンは、共界面活性剤（co-surfactant）を用いるか、または用いることなく界面活性剤の界面膜によって安定化された、他の「連続」相中に存在する１つの相のナノ寸法の液滴（またはコア）からなる、通常は非相溶性の２つの液体（例えば、油と水）の熱力学的に充分に安定な溶液である。界面活性剤の例としては、エアロゾルＯＴおよびセチルジメチルエチルアンモニウ

ムブロミド等のイオン性のものや、ポリオキシエチレンエーテルおよびエーテル界面活性剤等の非イオン性のものが挙げられる。共界面活性剤の例としては、中程度または長いアルキル鎖を有するアルコール、例えば、1－ヘキサノールが挙げられる。油の例には、シクロヘキサンやイソオクタン等の炭化水素が挙げられる。界面活性剤および共界面活性剤の分子は、分散状態が安定となるように界面張力を低減させる。

【０００４】

ミクロエマルジョンプロセス法によってナノ粒子を形成する際には、典型的には、油および界面活性剤の含有量が多くかつ水の含有量が少ない第３相混合物を使用して、油中水逆ミセル系として反応混合物を調製することを伴う。これにより、反応混合物中で、分離してはいるものの熱力学的に安定なナノメーター寸法の「水プール（water pools）」または「水コア（water cores）」が形成される。典型的な油中水型のミクロエマルジョンにおいては、水コアは、直径約１～１０ｎｍである。ナノ粒子を形成するための１つの反応物は、当初はこのような水コアに囲繞されているものとすることができる。ミクロエマルジョンの動力学における通常のプロセス法では、続いて、このような「ナノ反応器」の内部に第２の反応物を拡散させた後に反応させる。このような方法では、ミクロエマルジョンにより多様なプロセス法が得られるので、広範な種類に亘る酸化物および非酸化物型のナノ粒子を制御しながら合成することができる。水プールにおいては、金属塩を遊離金属に還元するか、または複分解反応を行うことにより、ナノ粒子材料の核形成および成長を所望のものに制御することができる。界面活性剤は、成長する粒子が所望しないフロック（凝塊）を形成することを防止するための被覆体としても作用する。このようなミセル化学に関連する多くの基本的な原理、例えば、反応速度や粒子が最終的にどの程度の寸法にまで成長するのかということについては、未だに多くのことが解明されていない。大半の実験は試行錯誤によって行われており、データは経験的に解釈されている。

【０００５】

ナノ粒子に関する研究の多くは、次のようないずれかの点に集中している。（ｉ）ナノメーター寸法の粒子が実際に生成したことを示すこと（例えば、透過型

電子顕微鏡（ＴＥＭ）または紫外－可視（ＵＶ－Ｖｉｓ）スペクトルを使用することによる）、または（ｉｉ）続いてナノ粒子を焼結して焼結体を作製することである。このような研究は、ナノ寸法の材料を取り扱うには比較的粗いものである。観点（ｉ）については、一般に、ナノ寸法の材料を単離したり、さらに加工したりする必要はなかった。観点（ｉｉ）については、作製された材料は、典型的には、脱安定化溶剤を添加した際にバルクが沈殿することによって、または反応溶剤を真空除去することによってエマルジョンから回収されていた。その後、材料を高温で焼結し、界面活性剤の被覆物を「焼き払った」後に対象物である所望のナノ粒子が得られる。粒子を固体塊質へと焼成することから、粒子の凝集する傾向を抑制するような対策をとる必要はない。

【０００６】

ナノ粒子の他の用途に関し、幾つかの研究が行われている。S Carter, J C Scottおよび P J Brock, Appl. Phys. Lett, 71, 1997, 1145-1147には、ＬＥＤにおいて発生する光の前方発光を増強させ、かつ／または担体の注入および再結合を向上させることを目的として、高分子ＬＥＤデバイスにおいて、TiO_2、SiO_2、およびAl_2O_3ナノ粒子が多分散された配合物を使用することが記載されている。ナノ粒子を得るプロセス法は記載されていないが、粒子は３０～８０ｎｍであることが記載されており、これは、デバイスの肉厚の１１０ｎｍと比較すると特に大きな寸法である。この場合、光散乱が存在することから、ナノ粒子材料が凝集作用を受けていることが認められる。このため、ナノ粒子の特性が充分に活用されていない。

【０００７】

他の幾つかの研究においては、例えば、V. L. Colvin, M. C. SchlampおよびA. P. Alivisatos, Nature 370, 6488 (1994)、「カドミウムジセレニドのナノ結晶および半導体高分子から作製した発光ダイオード」には、有機発光高分子を用いた多層デバイスにおいて、輸送層として（スピンコートまたは静電的自己組織化のいずれかによって実質的に成膜されている）ＣｄＳｅを使用することも記載されている。ナノ粒子高分子複合体に関する他の参考文献には、J. Schmitt, G. Decher, W. J. Dressick, S. L. Brandow, R. E. Geer, R. ShashidharおよびJ

. M. Calvert、「金属ナノ粒子／高分子超格子膜：作製および層構造の制御」、Adv. Mater., vol. 9, pp. 61, 1997がある。

【０００８】

有機材料は広範な用途に使用されており、発光デバイスの作製もこれに含まれている（ＰＣＴ出願された国際公開公報９０／１３１４８号および米国特許第４，５３９，５０７号を参照し、両者の内容を引用して本明細書の一部とする）。この種の有機材料の特性を制御する必要性がしばしば生ずる。例えば、オプトエレクトロニクスデバイスを製造するにあたっては、使用する材料の伝導度（および／または移動度）、屈折率、バンドギャップ、および形態等の種々の特性を制御する必要がある。種々の性質を制御する公知技術の幾つかの例は、以下の通りである。

【０００９】

１．伝導度　伝導度は、ドナーまたはアクセプタ（すなわち、電気的ドーパント）として作用する化学的化合物を添加することによって制御される。C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. GauおよびA. G. MacDiarmid、「ドープされたポリアセチレンにおける電気的伝導度」、Phys. Rev. Lett., vol. 39, pp. 1098-1101, 1977を参照することができる。

【００１０】

２．電荷生成および光起電応答　これらは、一方に電子が存在し易く、かつ他方に正孔が存在し易くなるよう、適切な電子準位を有する２つの材料を配合することによって制御される。配合物は、高分子のような有機材料を２種使用するか（J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. MorattiおよびA. B. Holmes, Nature 376, 498 (1995)、「高分子ネットワークを相互貫通する効率的な光ダイオード」）、またはナノ粒子を含有する有機材料であり（N. C. Greenham, X. G. PengおよびA. P. Alivisatos、「フォトルミネセンスの消光および光伝導度により検討した共役高分子／半導体ナノ結晶複合体における電荷分離と輸送」、Phys. Rev. B - Cond. Matt., vol. 54, pp. 17628-17637, 1996）、界面における励起解離を達成するものである。

【００１１】

－３．バンドギャップおよび発光色　これらは、配合物の形態で混合された有機化合物または共重合体を混合することによって制御される（同時係属中の英国特許出願第９８０５４７６．０号を参照することができる）。

【００１２】

４．散乱　高度に凝集しているか、または寸法が非常に大きい粒子を高分子に配合することにより、多重の内部光散乱の利点が得られるとともに、高分子内を移動する光の有効長さが増加し、その結果、増幅刺激された発光プロセスを増強させることができる（F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. DiazgarciaおよびA. J. Heeger、「半導体高分子および二酸化チタンナノ結晶を含有する溶液および膜からのレーザ発光」、Chem. Phys. Lett., vol. 256, pp. 424-430, 1996）。散乱は、ＬＥＤの外部効率を増強させるためにも使用されている（S Carter, J C ScottおよびP J Brock, Appl. Phys. Lett, 71, 1997, 1145-1147）。

【００１３】

本発明の第１の観点によれば、ナノ粒子と他の材料との混合物から、使用され得るナノ粒子を調製する方法であって、ナノ粒子を溶解可能な溶剤で混合物を洗浄することにより前記他の材料を除去し、溶剤中でナノ粒子の溶液を形成することを特徴とするナノ粒子の調製方法が提供される。溶剤は、前記他の材料を溶解することができないものであることが好ましい。または、他の材料を溶解可能であり、かつナノ粒子を溶解することができないものが溶剤であってもよい。

【００１４】

この方法は、好ましくは、溶剤と前記他の材料との混合物から、少なくともナノ粒子の第１分級物を分離する工程を有する。分離されたナノ粒子は、次に、例えば、以下に記載する用途において使用することができる。これらのナノ粒子は、非凝集状態で適切に存在するよう、単に弱く結合するものであり（例えば、凝集していないか、または単に弱く凝集している）、かつ強く結合していないものであることが好ましい。この場合、他の材料中でナノ粒子を実質的に均一に分散させるような、次なる工程が容易となるからである。したがって、溶剤は、解離したナノ粒子を非凝集状態で保持することができるものであることが好ましい。

【００１５】

この方法は、好ましくは、溶剤を所定のｐＨに維持する工程を有する。これにより、ナノ粒子上の電荷が適切に維持される。所望のｐＨを維持するために、溶剤に対して、酸または塩基、および／または適切な緩衝液を添加するようにしてもよい。

【００１６】

この方法は、好ましくは、可溶性の低分子量材料（例えば、界面活性剤分子）をナノ粒子溶液から除去するために、適切な膜を介して透析する工程を有する。透析の際に、連続的または断続的な超音波処理を行うようにしてもよい。

【００１７】

分離は、ろ過および／または透析および／または遠心分離によって行うことができる。この方法の分離工程または他の工程により、ナノ粒子の他の分級物から前記第１分級物を分離することが可能となるので好適である。前記他の分級物のナノ粒子は、例えば、第１の分級物のナノ粒子と比較して相対的に小さい粒子の集合である。すなわち、分離工程は、保持されるナノ粒子の寸法分布を狭くするようにも作用し得る。

【００１８】

前記他の材料は、ナノ粒子を形成する際の副生成物（例えば、ナノ粒子を形成することに伴う反応生成物が含まれる）、および、ナノ粒子を形成する際にプロセス条件を維持するために使用した物質等である。このようなものとしては、例えば、ナノ粒子を形成するミクロエマルジョンプロセスで使用された界面活性剤が挙げられる。

【００１９】

溶剤は、有機溶剤であってもよいし無機溶剤であってもよい。また、溶剤は、水またはメタノールのような極性溶剤（これは極性表面によりナノ粒子の溶解度を向上させる）であってもよいし、非極性溶剤であってもよい。さらに、溶剤は、極性非水素結合溶剤であってもよい。前記他の材料は、溶剤に可溶なものであることが好ましく、溶剤が、前記他の材料をナノ粒子よりも優先的に溶解するものであることが最も好ましい。これにより、成分の分離が促進される。

【００２０】

ナノ粒子の寸法範囲は、必須ではないが、１ｎｍ～１００ｎｍの範囲内であることが好ましい。全てまたは概ね全てのナノ粒子が、直径５０ｎｍ、３０ｎｍ、または１０ｎｍより小さいものであることが好ましい。全てまたは概ね全てのナノ粒子が、直径１ｎｍ、５ｎｍ、または１０ｎｍより大きいものであることが好ましい。

【００２１】

この方法は、好ましくは、ナノ粒子の表面を改質することを含む。これは、適切には、粒子の表面に物質を吸着させることによって達成される。物質は、表面改質剤としてナノ粒子の溶液に添加すればよい。このような物質の好適な例としては、シリル化剤、色素または化学的官能基的な物質を挙げることができる。この物質は、高分子のような他の材料との特異的な相互作用を促進するものであってもよい。代替的にまたは付加的に、ナノ粒子は、既にその表面に被覆物が存在するものであってもよい。この被覆物は、例えば、界面活性剤であってもよい。

【００２２】

ナノ粒子は、金属性、半導体性または絶縁性の物質であってもよい。物質の好適な例としては、SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、ZrO_2等の無機酸化物、$BaSO_4$、YbF_3、ＺｎＳ等の３価または他の２価無機材料、有機材料、特にＰＴＦＥ、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）またはポリスチレン（ＰＳ）等の高分子材料が挙げられる。ナノ粒子は光透過性であることが好ましく、光学的に透明であることが最も好ましい。すなわち、ナノ粒子を形成する材料は、光学的バンドギャップが広い材料であることが好ましい。

【００２３】

ナノ粒子は、適切なプロセス法によって作製することができる。例えば、ミクロエマルジョンプロセス法やゾルーゲルプロセス法等である。

【００２４】

さらに、ナノ粒子を材料の本体に取り込む工程を有することが好ましい。これを達成するためには、本体の材料またはその前駆体をナノ粒子の溶液に添加することが好適である。例えば、蒸発のような工程で溶剤を除去することにより粒子

が本体内の所定の箇所に固定されるまで実質的に非凝集状態に保持することを確実に行うことで、最終的な本体中において、ナノ粒子を均一に（または実質的に均一に）かつ非凝集状態（または実質的に非凝集状態）で分散させることができる。したがって、本体（またはその前駆体）の材料は、ナノ粒子を溶解する溶剤に可溶であり、かつ、ナノ粒子と所望しない相互作用を起こして重度の凝集または相分離を引き起こすことのないものであることが好ましい。

【００２５】

本体の材料は、有機材料とすることができる（ただし、必須ではない）。例えば、高分子、オリゴマーおよび低分子量の有機分子材料等である。有機材料が高分子材料である場合、共役高分子、例えば、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）（ＰＰＶ）とすることができる。代替的なものには、ポリ（２－メトキシ－５－（２’－エチル）ヘキシロキシフェニレンビニレン）（「ＭＥＨ－ＰＰＶ」）、ＰＰＶ誘導体（例えば、ジアルコキシまたはジアルキル誘導体）、ポリフルオレンおよび／またはポリフルオレン部分が組み込まれた共重合体、ＰＰＶおよび／または関連する共重合体、ポリ（２，７－（９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン）－（１，４－フェニレン（（４－ｓｅｃブチルフェニル）イミノ）－１，４－フェニレン））（「ＴＦＢ」）、ポリ（２，７－（９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン）－（１，４－フェニレン－（（４－メチルフェニル）イミノ）－１，４－フェニレン－（（４－メチルフェニル）イミノ）－１，４－フェニレン））（「ＰＦＭ」）、ポリ（２，７－（９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン）－（１，４－フェニレン（（４－メトキシフェニル）イミノ）－１，４－フェニレン（（４－メトキシフェニル）イミノ）－１，４－フェニレン））（「ＰＦＭＯ」）、Ｆ８、またはＦ８ＢＴが含まれる。または、Ａｌｑ３のような有機分子材料であってもよい。材料は、光透過性でありかつ／または発光性であることが適切である。

【００２６】

本体の材料中にナノ粒子（必要に応じてナノ粒子の表面に付着した何らかの材料を含む）が存在することにより、本体の材料の少なくとも１つの材料特性に影響が及ぼされることが好ましい。材料特性は、屈折率のような光学的性質または

伝導度のような電気的性質等である。すなわち、ナノ粒子を本体の材料中に分散させることにより、本体の材料およびナノ粒子の屈折率に応じて、その屈折率を増加または減少させるように制御することができる。ナノ粒子の存在、および本体の材料におけるナノ粒子と高分子（必要に応じてナノ粒子の表面に付着した何らかの材料を含む）との間の相互作用により、例えば、結晶化が抑制され、その結果、本体の材料の形態に影響が及ぼされることもある。

【００２７】

本体中でのナノ粒子の体積分率は、１、５、または１０体積％より大きいことが好ましい。本体中でのナノ粒子の体積分率は、５０、３０、または３０体積％未満であることが好ましい。本体中でのナノ粒子の分布密度は、10^{-17}より大きくかつ／または10^{-19}／ｃｍ未満であることが好ましい。

【００２８】

ナノ粒子は、本体中で非凝集状態で存在することが好適である。これにより、本体における特性を均一にすることができるからである。さらに、粒子の凝集体は、場合によっては入射光を散乱させることがあるので、実質的に入射光を散乱させないために、粒子は、寸法が充分に小さくかつ非凝集性であることが好ましい。

【００２９】

本体は、電子的および／または光学的デバイスのようなデバイスの層とすることができる。この種のデバイスの好適な例は以下の通りであるが、特にこれらに限定されるものではない。

【００３０】

１．光反射性構造体をなす層の積層体からなり、上記したようなナノ粒子の分散体を含有する層を少なくとも１つ備えるデバイス。この場合、上記したようなナノ粒子の分散体を含有する層が交互に配列されていることが好ましい。このデバイスは、適切には、分布ブラッグ反射器である。

【００３１】

２．発光層または発光層に隣接する層が、上記したようなナノ粒子の分散体を含有する発光デバイス。この場合、ナノ粒子に、蛍光色素を（適切には表面層と

して）担持させるようにしてもよい。この色素は、適切には発光層からのエネルギの移動または発光によって刺激されて蛍光を発することができる。すなわち、この色素は、発光層からの発光色を変化させるように機能することができる。また、デバイスは、屈折率が相対的に低い２層間に配置されて屈折率が相対的に高い導波構造体を備えるものであってもよい。これら３層のうちの１つは、好ましくは、導波構造体の屈折率を適切に改変し得る上記したようなナノ粒子の分散体を含有する。導波路は、好ましくはデバイスの発光領域の外側かつ／または発光領域から離間してかつ／または発光領域とは独立に配置する（デバイスのエネルギプロファイルは、導波路以外で発光が促進されるように整えることができる）。これにより、発光層および導波層の材料特性を独立に調整することが可能となる。デバイスは、そのいずれかの側に配置された一対のミラーを有するものであってもよい。このミラーは、前記デバイス１について記載した種類のミラーであってもよく、開裂表面のような他の種類のミラーであってもよい。このようなミラーは、デバイスによって発せられた光をスペクトル的に再分布させることのできるミクロキャビティを形成し得る。デバイスは、レーザ、例えば、ミクロキャビティまたは導波レーザであってもよい。ミラーは、導波構造体の上に積層されたＤＢＲ格子によって設けることができる（基板またはいずれかの後続する層の上）。

【００３２】

以上のように、本発明の他の観点によれば、交番する屈折率を有する複数の層を備える反射構造体（好ましくは分布ブラッグ反射器）であって、それぞれの層が実質的に均一なナノ粒子の分散体を含有することを特徴とする反射構造体が提供される。本発明の他の観点によれば、蛍光性ナノ粒子が実質的に均一に分散された発光層を備えることを特徴とする発光デバイスが提供される。発光層は、有機材料からなることが好ましく、共役高分子材料からなることが最も好ましい。本発明の他の観点によれば、屈折率が発光層に比して低い２つの導波層間に配置された発光層を備える発光デバイスであって、発光層および／または導波層が、ナノ粒子が実質的に均一に分散されていることを特徴とする発光デバイスが提供される。このようなデバイスは、本明細書中に記載されたようなあらゆる適切な

付加的な特徴を備え得ることが理解されよう。

【００３３】

本発明の他の観点は、上記した対象物のいずれかまたは全てを含む。例えば、本発明のさらなる観点によれば、上記した特徴のいずれかを有する光学的および／または電子的デバイスが提供される。本発明のさらなる観点によれば、上記した特徴のいずれかを備える光学的および／または電子的デバイスを製造する方法が提供される。本発明のさらなる観点によれば、上記した特徴のいずれかを適切に備える、強く結合した状態以外の状態であるナノ粒子の溶液が提供される。本発明のさらなる観点によれば、高分子材料（または高分子前駆体材料）と、強く結合した状態以外の状態であるナノ粒子との溶液が提供される。本発明のさらなる観点によれば、ナノ粒子が実質的に均一に分散された有機材料が提供される。有機材料の好適な例は、半導体かつ／または高分子材料である。本発明のさらなる観点によれば、有機材料の少なくとも１つの特性を制御する方法であって、材料中でナノ粒子を実質的に均一に分散させることを特徴とする制御方法が提供される。

【００３４】

本発明のさらなる観点によれば、複数の層を有する反射構造体からなる光学デバイスであって、それぞれの層が半導体共役高分子からなり、隣接する層同士の屈折率が互いに異なることを特徴とする光学デバイスが提供される。少なくとも１層においては、光透過性ナノ粒子が実質的に均一に分散されていてもよい。少なくとも１層は、部分的にドープされた半導体共役高分子からなるものであってもよい。半導体共役高分子におけるドーピング量は、当該半導体共役高分子が完全にドープされた場合の１０分の１未満であることが好ましい。複数の層は、分布ブラッグ反射器または他の光子構造体を構成し得る。デバイスは、前記複数の層および発光領域が電極の間に介装されるように配置された発光領域および一対の電極を含むことができる。そして、電極の間に電圧を印加して前記複数の層を経由する電流を流すことにより、発光領域を駆動して発光させることができる。

【００３５】

本発明の観点による光学デバイスにおける１以上の層は、部分的にドープされ

た高分子材料を作製する方法によって製造することができる。この方法は、高分子またはその前駆体に、前駆体または高分子鎖に結合することができるドーピング剤を添加する工程、前駆体または高分子鎖に残留したドーピング剤を高分子鎖にドープ可能なドーパントへと変化させる工程とを有する。そして、この場合、高分子鎖が完全にドープされるのに数値的に充分な量よりも少ないモル数でドーピング剤を添加することによって、部分的にドープされた高分子材料を作製することができる。ドーピング剤は、鎖上の残留基を置換することによって、前駆体または高分子鎖に結合することができる。ドーピング剤を高分子鎖に残留させるには、加熱を行うようにすればよい。ドーピング剤を高分子鎖に残留させる工程により、結果的に、高分子が共役し、および／または前駆体から高分子が形成される。また、この方法には、好ましくは、例えば光および／または熱を加えることによってドーパントを解離させる工程が含まれる。ドーピング後の高分子の適切な伝導度は、10^{-3}Ｓ／ｃｍ未満、好ましくは10^{-4}Ｓ／ｃｍまたは10^{-5}Ｓ／ｃｍ未満であり、最も好ましくは10^{-9}Ｓ／ｃｍ～10^{-13}Ｓ／ｃｍの範囲内である。添加するドーパントの量は、このような範囲の導電率を達成するのに効果的な量とすることが好ましい。ドーピング後の高分子は、部分的に導電性であることが好ましい。ドーピング後の高分子は、部分的に半導体性であることが好ましい。このようにして製造される光子デバイス（photonic device）は、この種のドープされた材料からなる複数の層を備えることができ、層は、そのドーピング濃度が異なるもの同士が交互に配置される。デバイスは、ミラー、例えば、分布ブラッグ反射器とすることができる。

【００３６】

以下、添付図面を参照して本発明を詳細に説明する。

【００３７】

ナノ粒子の作製プロセスを、これらナノ粒子についての（または他の適切なナノ粒子についての）幾つかの応用例により説明する。このプロセスにより、高分子本体のようなマトリックス中に相対的に一様に分散させることができ、かつナノ粒子を充分な非凝集状態とすることができる。この状態で、ナノ粒子は、所望の様式でマトリックスの特性を制御するために使用される。

【００３８】

ＴｉO2およびＳｉO2ナノ粒子を合成して単離するプロセスを説明する。これらのプロセスは、金属性および半導体性材料を含む他の材料のナノ粒子を合成および単離する場合に容易に展開することができる。

【００３９】

ＴｉO2ナノ粒子の合成

最初の工程として、H2O＋NH3／ＡＯＴ／シクロヘキサンのミクロエマルジョンを調製した。ミクロエマルジョンを調製するために、微細に分割したナトリウム・ジオクチルスルホスクシネート（ＡＯＴ）１７．２ｇ（３９ｍｍｏｌ、アルドリッチ製）を、真空オーブン中、１２０℃で２時間乾燥させて吸着湿分を除去した後（３％の重量損失）、マグネットスターラが入れられた三口丸底フラスコ中のＨＰＬＣ等級のシクロヘキサン（アルドリッチ製）２００ｍｌに添加することにより０．２ＭのＡＯＴ溶液を得た。３．８ｍｌの濃NH3水溶液（３５ｗ／ｖ％、アルドリッチ製）をこの溶液に添加してH2O：NH3：ＡＯＴのモル比を１．８：３．２：１．０とした後、この溶液を氷浴中でN2流通下に５℃に冷却し、光学的に清浄な単一相のミクロエマルジョンを得た。H2O＋NH3：ＡＯＴの合計モル比（５．０：１．０）により、エマルジョン中の水コアの半径が約２５Åに固定された（F. J. ArriagadaとK. Osseo-Asare、「エアロゾルＯＴ逆ミクロエマルジョンにおけるナノ寸法の酸化ケイ素の合成」、Journal of Colloid and Interface Science 170 (1995), pp. 8-17）。

【００４０】

ＴｉO2前駆体溶液を調製するために、ゴム隔壁を備えたバイアル中で、ＨＰＬＣ等級のシクロヘキサン（３Åのモレキュラシーブによって１８時間に亘り予め乾燥させたもの、アルドリッチ製）１０ｍｌに、２．０ｍｌのＴｉCl4（１８ｍｍｏｌ、アルドリッチ製）をシリンジで添加した。このＴｉO2前駆体溶液を２滴、激しく撹拌されたＡＯＴ溶液に添加した。次の式に従い、反応媒体中でNH4Ｃｌの濁った懸濁物が形成するとともに、ＨＣｌガスが迅速に発生することが観察された。

【００４１】

$TiCl_4+H_2O \rightarrow TiO_2+4HCl$

$HCl+NH_3 \rightarrow NH_4Cl$

$HCl+NaAOT \rightarrow NaCl+HAOT$

【００４２】

３０分後に浴温度を上昇させて８０℃で３時間保持し、これにより反応を完了させ、最終的に一夜で室温まで冷却した。

【００４３】

反応媒体中のH_2Oの量（１２０ｍｍｏｌ）は、$TiCl_4$を加水分解するのに必要な量に対して充分に過剰とした。しかしながら、NH_3の量は、生成されるＨＣｌの全てを中和するには充分ではなく、このため反応媒体は酸性となり、TiO_2ナノ粒子上に正の表面電荷が発生した（バルクのTiO_2の等電点はｐＨ約４～５である）。

【００４４】

<u>TiO_2ナノ粒子の単離</u>

シクロヘキサン溶剤を徐々に蒸発除去し、TiO_2およびNH_4Cl副生成物を含有する濁った粘性のゲルを得た。ＨＰＬＣ等級の$CHCl_3$（アルドリッチ製）２０ｍｌをこのゲルに添加してNH_4Clおよび$NaCl$を沈殿させた。これらは、遠心分離を行うことによって清浄な上澄から容易に分離することができた。$CHCl_3$上澄のエネルギ分散Ｘ線スペクトル測定（ＥＤＸ）による電子ビーム元素分析では、検出し得るＣｌはなく（ＣｌＫαピークの高さはＴｉＫαピークの高さの１％未満であった）、これは、塩化物が本質的に混在していないことを意味するものである。その後、$CHCl_3$上澄を真空中で濃縮して粘性のゲルとし、次いでこのゲルを２５ｍｌのＭｅＯＨ中に移して粗製TiO_2含有液とした。

【００４５】

過剰のＡＯＴからTiO_2をさらに精製するために、粗製液１０ｍｌを６～８ｋ　ＭＷＣＯセルロース透析チューブ（Spectra/Por、登録商標）に入れ、ＨＰＬＣ等級のＭｅＯＨ２００ｍｌに対して透析した。ＭｅＯＨは、毎日２回新鮮なものに交換した。なお、それぞれのＭｅＯＨには、０．３ｍｌの濃ＨＣｌ水溶液

が含まれている。透析物および残留物のＴｉ、Ｓ、およびＣｌ含有量をＥＤＸで毎日モニターし、透析物中のＴｉおよびＳ信号がＣｌ（これはバックグラウンドレベルを示すものとして処理した）よりも低くなった時に透析を停止した。この透析によって、過剰のＡＯＴ混在物が除去された。加えて、透析チューブの孔を容易に通過し得る極く小さい粒子が除去され、これにより粒子の寸法分布も向上した。このようにして、光学的に清浄なTiO_2が分散した約０．９ｗ／ｖ％、ｐＨ＝２のＭｅＯＨ溶液が得られた。この時点で、TiO_2ナノ粒子は準結晶であり、界面活性剤誘導体からなる単一層で被覆されている。

【００４６】

TiO_2ナノ粒子のキャラクタリゼーション

電子プローブエネルギ分散Ｘ線スペクトル測定（図１参照）により、最終生成物は、ＡＯＴおよびＣｌの表面被覆を有する純粋なTiO_2であることが示された。ＡＯＴ（これはＳ信号の起源である）はTiO_2表面上に強く吸着していると考えられ、一方、Ｃｌは、正に帯電したTiO_2表面に対して弱く結合した対イオンとして機能するCl^-の形態で存在していたと考えられる。この被覆は、さらなる透析に対しても安定なようである。ラマンスペクトル測定（図２参照）において１７０cm^{-1}、４４０cm^{-1}および６１０cm^{-1}に幅広い振動ピークが観察されたことにより、TiO_2の結晶構造をなしていることが確認された。減衰全反射フーリエ変換赤外スペクトル測定（図３参照）により、その結晶構造がさらに確認された。また、紫外－可視スペクトル測定（図４参照）により、生成物は可視領域では非散乱性であることが示された。このことから、上記した合成および単離により得られたTiO_2ナノ粒子が、容易に分散する（非凝集性である）性質であることが明らかである。透過型電子顕微鏡観察（図５参照）では、粒径が２～８ｎｍであることが示され、一方、電子ビーム回折（図６参照）による測定において、ナノ粒子の原子網面間隔（d-spacings）がTiO_2の原子網面間隔であることが判明した。

【００４７】

SiO_2ナノ粒子の合成

H_2O＋NH_3／ＡＯＴ／シクロヘキサン相を、上記に準拠して調製した。

【００４８】

SiO_2前駆体溶液を調製するために、ゴム隔壁を備えたバイアル中で、ＨＰＬＣ等級のシクロヘキサン（３Åのモレキュラシーブによって１８時間に亘り予め乾燥させたもの、アルドリッチ製）１０ｍｌに、２．１ｍｌの$SiCl_4$（１８ｍｍｏｌ、アルドリッチ製）をシリンジで添加した。このSiO_2前駆体溶液を２滴、激しく撹拌されたＡＯＴ溶液に添加した。次の式に従い、反応媒体中でNH_4Clの濁った懸濁物が形成するとともに、ＨＣｌガスが迅速に発生することが観察された。

【００４９】

$SiCl_4+H_2O \rightarrow SiO_2+4HCl$

$HCl+NH_3 \rightarrow NH_4Cl$

$HCl+NaAOT \rightarrow NaCl+HAOT$

【００５０】

３０分後に浴温度を上昇させて８０℃で３時間保持し、これにより反応を完了させ、一夜で室温まで冷却した。

【００５１】

反応媒体中のH_2Oの量（１２０ｍｍｏｌ）は、$SiCl_4$を加水分解するのに必要な量に対して充分に過剰とした。

【００５２】

<u>SiO_2ナノ粒子の単離</u>

シクロヘキサン溶剤を徐々に蒸発除去し、SiO_2および（ＮａＣｌとともに）NH_4Cl副生成物を含有する濁った粘性のゲルを得た。その後、ＨＰＬＣ等級の$CHCl_3$（アルドリッチ製）２０ｍｌをこのゲルに添加して、スラリーとしてのNH_4Clおよび$NaCl$副生成物とともにSiO_2を沈殿させた。これらは、遠心分離を行うことによって、主に過剰なＡＯＴを含有する清浄な上澄と容易に分離することができた。$CHCl_3$上澄のＥＤＸ解析では、検出し得るＳｉはなく（$SiK\alpha$ピークの高さは$SK\alpha$ピークの高さの１％未満であった）、これは、上澄にはSiO_2が本質的に含有されていないことを意味するものである。その後、$CHCl_3$上澄を除去し、幾つかのＨＰＬＣ等級のＭｅＯＨ２５ｍｌ

ロット中でスラリーを洗浄し（超音波処理を行いながら）、NH_4ClおよびＮａＣｌ副生成物をできるだけ除去した。それぞれの洗浄の後に、溶液中のSiO_2の量を調べた。洗浄を３回行った後、SiO_2を含有する遠心分離物を３０ｍｌのＭｅＯＨ中に移し、半透明のゲルとして粗製SiO_2を得た。

【００５３】

無機塩化物から粗製SiO_2をさらに精製するために、１０ｍｌのゲルを６～８ｋ　ＭＷＣＯセルロース透析チューブ（Spectra/Por、登録商標）に入れ、ＨＰＬＣ等級のＭｅＯＨ２００ｍｌに対して透析した。ＭｅＯＨは、毎日２回新鮮なものに交換した。なお、それぞれのＭｅＯＨには、０．３ｍｌの濃ＨＣｌ水溶液が含まれている。その後、残留物を３０分間超音波処理して弱いSiO_2凝集物を粉砕した後、ＭｅＯＨ＋ＨＣｌを用いて透析を続行した。この混合溶液は、毎日２回新鮮なものに交換した。しばらくした後、残留物の外観が清浄なものとなった。透析物のＳｉ、Ｓ、およびＣｌ含有量を毎日モニターし、Ｃｌ信号が低下してバックグラウンドとして作用するＳ（ＡＯＴに由来する）の約１．７倍で安定した時に透析を停止した。透析の際に超音波処理を行った。この透析によって、塩化物およびＡＯＴ混在物が除去された。加えて、透析チューブの孔を容易に通過し得る極く小さい粒子が除去され、これにより粒子の寸法分布も向上した。透析には３～５日を要した。より大きい分子を除去するチューブを用いるさらなる透析工程によって最も大きい粒子を分離除去し、これにより寸法分布をさらに厳密なものとすることができた。

【００５４】

このようにして、光学的に殆ど清浄なSiO_2が分散した約１．１ｗ／ｖ％、ｐＨ＝２のＭｅＯＨ溶液が得られた。

【００５５】

<u>SiO_2ナノ粒子のキャラクタリゼーション</u>

電子プローブエネルギ分散Ｘ線スペクトル測定（図７参照）により、最終生成物は、本質的に表面被覆物を備えない純粋なSiO_2であることが示された。ラマンスペクトル測定（図８参照）において４９０cm^{-1}および８３０cm^{-1}に幅広い振動ピークが観察されたことにより、SiO_2の結晶構造をなしていること

が確認された。減衰全反射フーリエ変換赤外スペクトル測定（図９参照）により、その結晶構造がさらに確認された。紫外－可視スペクトル測定（図１０参照）により、生成物は可視領域では本質的に非散乱性であることが示された。このことから、上記した合成および単離により得られたSiO_2ナノ粒子が、高度に分散する（非凝集性である）性質であることが明らかである。透過型電子顕微鏡観察（図１１参照）では、粒径が２～８ｎｍの範囲であることが示され、一方、電子ビーム回折（図１２参照）による測定において、ナノ粒子の原子網面間隔（d-spacings）がSiO_2の原子網面間隔であることが判明した。

【００５６】

一般的なナノ粒子についての考察

例えば、前駆体材料および界面活性剤のようなプロセスに使用される物質の選定、並びに油組成、温度、水－界面活性剤比率、界面活性剤－油比率、共界面活性剤組成、および反応物比率のような化学的パラメータを最適化することによって、ナノ粒子の合成プロセスを、所望の種類のナノ粒子を調製する場合に適合させることができる。粒子の核形成および成長は、ＴＥＭおよび／またはＵＶ－可視スペクトル測定によってモニターすることができ、適切な反応速度を確保するとともに、寸法分布を制御することができる。

【００５７】

ナノ粒子溶液中での所望しない反応を最小限にするために、制御された雰囲気中で工程を行うのが好ましい。核形成と成長速度とが所望のバランスで起こるようにナノ粒子調製工程の温度を設定することにより、好適な粒径分布を得ることができる。上記したエマルジョン条件は、特に小さい水コアを得るために選定されたものであることに留意されたい。

【００５８】

上記した合成プロセスは、特定の材料およびプロセス特性を調整するために有用な、粒子の核形成、成長、凝集、寸法分布および表面被覆等を良好に制御し得ることが見出されたミクロエマルジョンプロセス法を利用するものである。他の方法としては、水またはアルコール中での直接的な加水分解に基づくゾルーゲルプロセス法のような他のプロセス法によってナノ粒子を合成した後（例えば、T.

Moriz, J. Reiss, K. Diesner, D. SuおよびA. Chemseddine; Journal of Physical Chemistry B 101 (1977) pp. 8052-8053を参照）、一般的に上記したような強く凝集していない状態に単離することができる。

【００５９】

ナノ粒子の用途

上記したようにして調製したナノ粒子の用途の幾つかの例をここに説明するが、特にこれらに限定的されるものではない。他のプロセス法で調製したナノ粒子であっても、寸法および組成が適切でありかつ高分子マトリックス中で相対的に均一に分散させるのに充分に非凝集性なものであれば、このような用途に使用することができる。

【００６０】

ホストマトリックス材料中でナノ粒子が効果を奏し得る２つの一般的なモードがあることが判明した。

【００６１】

１．非干渉モード　粒子は、ホスト材料の固有の性質を著しく変化させないように選択されかつ／または処理され得る。大半の用途については、この種の粒子は、約２０ｎｍ未満であって（ホスト中で容易に均一に分散されることを可能とする）、５ｎｍを超える（分子のように機能することを回避するとともに、例えば、高分子マトリックスの鎖を分離してしまう等、ホストの構造に影響を与える可能性を低減する）ことが好適である。

【００６２】

２．干渉モード　粒子は、その固有の性質に影響が及ぼされないように、ホスト材料と著しくは相互作用しないように選択されかつ／または処理され得る。これは、次のような場合に行えばよい。

【００６３】

ａ．粒子自体または特にそれらの付着した表面官能基が、化学的または物理的相互作用を介してホスト材料と相互作用する物質である場合。粒子は、ホスト材料と相互作用した結果、例えば、ホストの化学的性質（例えば、電気的／光学的ドーピング）および／または物理的性質（例えば、分極または配列またはエネルギ

移動）を変化させるような添加剤を担持し得る。添加剤は、粒子の表面に結合し得るか、または少なくとも部分的に粒子に含まれ得る。

【００６４】

ｂ．粒子が充分に小さくて個数が多く、このために高分子ホストの形態に（例えば、鎖軌道（chain trajectories）を撹乱することによって）影響を与え、ホストの分子の配列を著しく撹乱する場合。このような粒子は、ホスト材料の分子（例えば、高分子鎖）の状態も変えてしまい、その結果、その特性の多くに影響を与えてしまう（バンドギャップ、電子親和性、励起結合、放射寿命等）。

【００６５】

以下の実施例１、２および３は、主として非干渉モードのナノ粒子を使用するものである。一方、実施例４および５は、干渉モードのナノ粒子を使用するものである。

【００６６】

実施例１：高分子膜の屈折率の制御

この例では、TiO_2ナノ粒子の分散体をＰＰＶ膜に添加することによって、該ＰＰＶ膜の屈折率を制御する。ナノ粒子は光透過性であり、しかも、入射光が散乱することを回避するのに充分に小さい。このため、得られる膜は良好な光学的性質を示す。

【００６７】

適切な体積の１．４ｗ／ｖ％のＰＰＶ前駆体－ＭｅＯＨ溶液（ケンブリッジ・ディスプレイ・テクノロジー製）と１．８ｗ／ｖ％のTiO_2－ＭｅＯＨ溶液とを配合し、ＰＰＶ前駆体の最終濃度は同一であるがTiO_2の濃度が異なる、様々な量のTiO_2を含有するＰＰＶのサンプル（以下、「ＰＰＶ：TiO_2」と表記する）を４つ作製した。TiO_2粒子の寸法範囲は約２～８ｎｍであった。ガラス基板上にスピンコートを行った後、動的真空（10^{-5}ｍｂａｒ未満）下に１８０℃で８時間熱変換を行うことにより、見かけ上１０００Åの膜を得た。膜中の実際のTiO_2含有量は、電子プローブＸ線スペクトル測定（TiO_2含有量について）および可視スペクトル測定（ＰＰＶ含有量について）によって測定し、膜厚は、粗面計によって測定した。

【００６８】

【表１】

膜	PPV:MeOH:TiO_2 体積比	最終膜中での 測定 TiO_2 体積%	633 nm での 測定屈折率
A	3:4:0	0	2.60
B	3:1:3	15	2.37
C	3:2:2	30	1.94
D	3:0:4	50	1.77

【００６９】

その後、全体の可視窓（whole visible window）を介する膜の屈折率を、分光学的エリプソメトリーによって測定した（図１３参照）。透過スペクトル測定により、結果的に得られた膜は、高度に非散乱性であることが示された（６３３ｎｍにおける散乱は２％未満であると概算された）。このことから、高度に分散されたナノ粒子が屈折率改変剤として機能することと、光学的に高品質な有機膜を得ることができることが明らかである。

【００７０】

SiO_2を配合したＰＰＶ（ＰＰＶ：SiO_2）のサンプルにおいても同様の結果が得られた。以下の表に詳細を示す膜において、ＰＰＶ前駆体およびSiO_2濃度は、両者ともに１．１ｗ／ｖ％とした。ガラス基板上でスピンコートおよび変換を繰り返して行った後に、動的真空（10^{-5}ｍｂａｒ未満）下に１６０℃で８時間熱アニールを行うことにより、見かけ上１０００Åの膜を得た。他の実験手順は、上記と同様とした。

【００７１】

【表２】

膜	PPV:MeOH:SiO_2 体積比	最終膜中での 測定 SiO_2 体積%	633 nm での 測定屈折率
E	3:16.5:0	0	2.39
F	3:15.5:1	6	2.18
G	3:14.5:2	10	2.10
H	5:12:4	19	2.05

【００７２】

屈折率に対する効果をさらに検討するために、２つの銀のミラー間に肉厚が同等の膜を配置してファブリーペロー（Fabry-Perot）キャビティを形成した。キャビティの共振周波数は、光路長の関数であるため、これは有効屈折率に対する尺度となる。

【００７３】

ＰＰＶ前駆体ポリ陽イオンと負に帯電したＳｉO2ナノ粒子とは、互いに混合された際に相互作用して、沈殿物を生成する。しかしながら、濃度条件を設定することによりこの問題を克服することができる（ＭｅＯＨに対してＰＰＶおよびＳｉO2濃度を比較的低くすればよい）。どのような微細な沈殿物であっても、遠心分離によって除去可能である。光学的に清浄な遠心分離物を使用することによって、散乱がほとんどない膜を作製することができた。

【００７４】

フォトルミネセンス測定では、ＰＰＶ：ＳｉO2膜においては、ＰＰＶ：ＴｉO2膜と対照的に高いフォトルミネセンス効率が保持されることが示される。これは、ＳｉO2粒子が、ＴｉO2粒子と異なりＰＰＶの励起状態を抑制しないためである。このことから、ＰＰＶ：ＳｉO2膜は、エレクトロルミネセントデバイスの発光層として使用するのに好適であるということがいえる（代替的に、ＴｉO2のような抑制性のナノ粒子を処理して、アルキル鎖またはＳｉO2のように表面隔離またはスペーシング層を担持させることができる）。一般に、２つの電極間に介装された、例えばＰＰＶ膜からなる発光有機層を備えるこの種のデバイスの基本構造は周知である。電極の一方（陰極）が負の荷電担体（電子）を注入し

、電極の他方（陽極）が正の荷電担体（正孔）を注入する。電子と正孔とが有機層内で再結合し、光子を発生する。ＰＣＴ出願された国際公開９０／１３１４８号公報では、有機発光材料は高分子である。米国特許第４，５３９，５０７号では、有機発光材料はトリス－（８－ヒドロキシキノリノ）アルミニウム（「Ａｌｑ３」）のような低分子材料として知られる種類のものである。実際のデバイスでは、典型的には一方の電極が透明であり、これにより光子のデバイスからの放出が可能となる。

【００７５】

屈折率を変化させる技術は、他の材料、特に他の有機材料からなるマトリックスに有用である。有機材料は、高分子、オリゴマーまたは低分子有機材料であってもよく、このようなものの２つ以上の配合物であってもよい。上述したように、結果的に得られる材料の屈折率は、ナノ粒子の材料およびそのマトリックス中の体積分率を適切に選択することによって決定することができる。有効な屈折率は、ブルゲマン（Bruggeman）の有効媒質近似によって概算することができる。屈折率は、有機マトリックスおよびナノ粒子の屈折率、付加する体積分率、および分散状態を調整することによって制御することができる。

【００７６】

有機材料の屈折率を制御する従来技術としては、２種以上の有機材料を互いに配合することが知られている。しかしながら、有機材料の屈折率が極めて小さい傾向にあること、時には有機材料同士が非混和性であるために大規模な相分離が引き起こされることがあることから、この手法の有効性には限界があった。

【００７７】

実施例２：高分子分布ブラッグ反射器（高分子ミラー）

分布ブラッグ反射器（distributed Bragg reflector，ＤＢＲ）は、高屈折率の誘電体と低屈折率の誘電体（光透過性材料）とが規則的に交番する積層体からなり、設定された波長における反射がブラッグの条件を満たすように作製されている。反射は、誘電体積層体における周期性（periodicity）の光路が、波長の２分の１に対応する際に生じ、ＤＢＲ積層体が次の式に従う場合に反射性はさらに最適化される。

【００７８】

$1/2\lambda = n_1 d_1 + n_2 d_2$

式中、n_1、n_2はそれぞれの屈折率であり、d_1、d_2はＤＢＲにおける対応する成分の膜厚であり、λは設定波長である。

【００７９】

図１４に、高分子分布ブラッグ反射器（高分子ミラー）を示す。この場合、交番する層は、それぞれ、ＰＰＶ、その屈折率を制御するTiO_2ナノ粒子が分散されることにより改質されたＰＰＶからなる。高分子ＤＢＲを形成するために、表面張力改変剤としてのＡＯＴ７０ｐｐｍを含有する０．４ｗ／ｖ％のＰＰＶ前駆体－ＭｅＯＨ溶液（ケンブリッジ・ディスプレイ・テクノロジー製）、および０．７ｗ／ｖ％（固体合計）のＰＰＶ前駆体：TiO_2－ＭｅＯＨ溶液（この場合、ＰＰＶ前駆体とTiO_2の比率は重量で１：１．８である）をガラス上に交互にスピンコートした後、Ａｒの存在下、１８０℃で１時間熱変換して、膜厚が６００～７００Åの膜をそれぞれ得た。ＰＰＶ材料１０は高屈折率層となり、一方、ＰＰＶ：$TiO_2$１１は低屈折率層となる。

【００８０】

膜厚d_1およびd_2を決定する実際のスピン条件は、高屈折率層および低屈折率層の各対の反射スペクトルを測定することによって設定した。すなわち、ＤＢＲの$n_1 d_1 + n_2 d_2$が所望の値となるように、反射スペクトルをフィードバックして膜厚d_1およびd_2を決定した。

【００８１】

スピンコートは、例えば、ガラスまたはプラスチックの基板上に対して行えばよく、これに加えて、電荷注入用の透明導電層を設けるようにしてもよい。

【００８２】

約６００ｎｍ（図１５参照）および５５０ｎｍ（図１６参照）に一次反射の最大値（first order reflection maximum）を示す３対および６対の高分子層における反射スペクトルから、高精度な制御を行うことができることが諒解される。

【００８３】

ＤＢＲは共役材料により形成されているので、反射に加えて光子を生成させる

ために電気的にポンプ駆動するようにしてもよい。

【００８４】

実施例３：分離した閉じ込めヘテロ構造体：エッジ発光有機発光ダイオード

内部でナノ粒子を分散させることに伴って発現する材料の屈折率変化能により、光子構造体の作製を可能とする重要な技術が供される。一例として、光屈折率のコントラスト（変動）を利用して光学的光子モードを閉じ込める光子構造体、例えば、導波構造体および／または分離した閉じ込めヘテロ構造体が挙げられる（例えば、S. M. Sze、「半導体デバイス：物理および技術」、John Wiley & Sons, New York, 1985を参照することができる）。これまでは、屈折率を簡便に変化させることが困難であったことが、オプトエレクトロニクスデバイス技術において有機材料を活用しようとした際に障害となっていた。

【００８５】

図１７ａは、従来の表面発光ＬＥＤのように垂直方向を介するのではなく、ＬＥＤの平面において発光する、エッジ発光有機発光ダイオード（edge-emitting organic light-emitting diode, EEOLED）を示す。

【００８６】

ＥＥＯＬＥＤは、図１７ａに示すように、スピンコートによって多層構造を形成することにより製造される。膜厚３５００ÅのＰＰＶ：TiO_2の低屈折率層１２があり、続いて膜厚２５００ÅのＰＰＶの高屈折率導波層１３があり、そして、ＰＰＶ：SiO_2からなりＭＣＰ層内に埋設された多数の薄い電荷輸送「ハードル」層１４ａとともに作製された膜厚１０００ÅのＭＣＰのエミッタ層１４がある。これらＰＰＶ：SiO_2薄層の屈折率は、隣接するＭＣＰ層の屈折率とほとんど合致する。そして、主としてＭＣＰ層中で直接再結合が起こることを促進するのに有用な、電子および正孔を輸送するに際して弱い「ハードル」が付与される。したがって、デバイスが動作する際には、この層内で励起子が生成される。この層から放射された光は、続いて光子を閉じ込める低屈折率層１２に沿って導波され、高分子膜のエッジに沿って放射される（図１７ｂ参照）。このように、励起子および光子は、デバイスにおける互いに分離した領域に閉じ込められる。この種のデバイスにおいては、励起子が閉じ込められる領域の材料特性を、

光子が閉じ込められる領域の材料特性とは独立に制御することができる。所望の電子的および光子的構造体を製造するために、共役材料の電荷応答および光学的応答特性を、独立して個々に改質または構成することができる。

【００８７】

この構造における利点の１つは、光が側部ではなくデバイスのエッジから放射されるため、従来技術に係るデバイスのように、一方の電極を透明にする必要がないことである。他の利点としては、この構造が、導波電気ポンプ駆動注入レーザ（wave-guiding electrically-pumped injection laser）となる構成をも供することである。

【００８８】

実施例４：蛍光色素担体としてのナノ粒子

ナノ粒子に官能性材料を付着させ、このようなナノ粒子をマトリックス中に分散させることにより、マトリックスの特性を制御することができる。この手法の例として、蛍光色素をナノ粒子に付着させ、ＰＰＶマトリックス中に分散させたデバイスについて説明する。

【００８９】

上記したようにして調製したSiO_2ナノ粒子上に、周知の赤色レーザ色素であるローダミン１０１（Rhodamine 101）の（サブ）単層を最初に吸着させた。これを達成するために、ローダミン１０１（キサンテン（Xanthene））の希薄１ｗ／ｖ％ＥｔＯＨ溶液と、１．１ｗ／ｖ％のSiO_2のＭｅＯＨ溶液とを等体積（１ｍｌ）で混合し、均一な混合物を、６～８ｋ　ＭＷＣＯセルロース透析チューブ（Spectra/Por、登録商標）を使用してＨＰＬＣ等級のＭｅＯＨ２００ｍｌに対して２回透析した。SiO_2粒子の表面に結合していないローダミン１０１分子は、透析物とともに透析され、一方、結合した色素分子は、残留物中に分散したナノ粒子の表面に保持された。次いで、紫外－可視スペクトル測定（図１８参照）により残留物を分析したところ、ナノ粒子の表面が実際に色素担体として機能していることが判明した。

【００９０】

このようにして調製されたナノ粒子は、ＰＰＶ層内に蛍光色素を分散させるた

めに、実施例１におけるナノ粒子として使用することができる。この層は、有機発光デバイスの活性層とすることができる。この場合、蛍光色素はＰＰＶからの発光によって刺激を受け、他の周波数で光を放射する。これは、３色ディスプレイを製造する際に特に有用である。

【００９１】

蛍光色素分子によるナノ粒子の表面改質のさらなる例は、B. OreganとM. Gratzel、「色素感作コロイダルTiO_2膜を基材とする低コスト、高効率の太陽電池」、Nature 353 (1991) pp. 737-740に示されている。表面改質は、シリル化試薬のような適切な化学物質を用いて、色素分子の適切な官能基とともに共有結合、イオン結合または水素結合を形成する適切な化学的官能基（例えば、－ＣＯＯＨ、$-NH_2$、$-SO_3H$、$-PO_3H$、または$-NR_3^+$）を担持する層でナノ粒子の表面を被覆することにより遂行することができる。これにより、色素がナノ粒子の表面に定着することが支援される。所望の官能基を生成するために、色素分子自体を改質するようにしてもよい。

【００９２】

特に、ホストがゲストを刺激し得る発光材料である「ゲストーホスト」活性層構造において、広範囲の蛍光色素分子を「ゲスト」として使用することにより、広範囲の周波数に亘って感受的な発光を得ることができる。このような構造においては、有機材料とし得るマトリックス「ホスト」層は、電荷を輸送する役割を果たすとともに第１段階の再結合中心として作用する。その後、エネルギは「ゲスト」に移送され、続いて所望の色の発光が起こる。マトリックス中で生成される最初の励起子から色素中で生成される最後の励起子へのエネルギの移動は、効率的であることが好ましく、一般に、最初の（「ホスト」）励起状態の発光スペクトルが、最後の（「ゲスト」）励起状態に対する吸収スペクトルに充分に重複していることが要求される。また、ゲストは、高いフォトルミネセント効率を示すものであることが好ましく、エネルギ移動の有効半径（フォスターの半径（Forster radius））が例えば３～１０ｎｍ程度の小さいものである場合には、「ホスト」マトリックスにおける「ゲスト」部位の密度が充分に高い（好ましくは10^{-17}～10^{-19}／cm^3）ことが好ましい。

【００９３】

適切な色素の例には、レーザ色素（例えば、クマリン、キサンテン、およびオキサジン）として広く知られている種類の分子が含まれる。

【００９４】

従来、有機材料のようなマトリックスに色素分子を混和した場合は、保管の最中、特に操作の最中に、ホスト層または界面において色素分子が急速に拡散および偏析（再結晶化）することがあり、このために発光効率が急速に低下することが主たる障害となっていた。この問題に対しては、マトリックス中で相対的に移動しないナノ粒子の表面に色素を結合させることによって当該色素を固定化する上記したプロセスによって改善することができる。直径が１～１０ｎｍであっても、典型的には有機ホストを経由するナノ粒子の拡散係数は、色素分子自体の拡散係数に比して数桁低いと予測される。

【００９５】

実施例５：高分子形態の改質剤としてのナノ粒子

この例は、高分子マトリックス中に最初に分散させたナノ粒子が、高分子の形態（例えば、鎖立体配座（chain conformation））を変化し得ることを示すものである。

【００９６】

ＰＰＶ：TiO_2（上記した膜Ｃと同一組成）およびＰＰＶ（対照）の高分子膜をスピンコートして、原子力顕微鏡（atomic force microscopy）観察に供した。両膜を１８０℃で熱変換した。図１９ａおよび図１９ｂに観察結果を示す。対照膜の表面は、ナノスケールで突出した多数の領域を示すが（高さ約１０～２０ｎｍ、幅２０～４０ｎｍ）、これは膜の厚さ方向におけるＰＰＶ鎖のミクロ結晶状態に関連すると考えられる（M. A. Masse, D. C. Martin, E. L. ThomasおよびF. E. Karasc、「ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）の原型膜およびドープされた膜における結晶形態」、Journal of Material Science 25 (1990), pp. 311-320）。これに対して、ナノ粒子を含有させて作製した膜は、全体に亘って長さが同スケールであり、比較的平滑で特徴のない表面を示した。この理由は、恐らく、立体的制限およびナノ粒子表面に隣接する界面での鎖立体配座にキンクが導

入され、その結果、ナノ粒子によってミクロ結晶化が抑制されたためであると考えられる。

【００９７】

この考察が正しいものであることは、ＰＰＶ：TiO_2体積比率が所定範囲である膜の紫外－可視スペクトル測定によって明らかである。すなわち、ナノ粒子含有量が増加して１５％を超えると、π－π*遷移のブルーシフトが引き起こされることが示された（図２０参照）。

【００９８】

すなわち、ナノ粒子を存在させることにより、有効共役長さおよび／または高分子マトリックスの結晶性を変化させ、これによりその光学的屈折率および他の関連する特性が変化するように、局所的な高分子の形態が摂動することを誘発させることができることが認められる。

【００９９】

有機／ナノ粒子複合体のこの特徴を利用して、保管または操作の際に有機体が再結晶化することを抑制することができる。再結晶化は、光学デバイスを例にとると、電気的挙動、色の安定性、および発光効率の変化を引き起こし、デバイスの性能に有害な影響を与えることから、一般に望ましくないものである。形態が変化することに伴い、輸送、（励起子のための）結合エネルギ、および効率のような多くの「固有の」特性も変化させ得る。

【０１００】

一般的論点

上記した用途および他の用途のためのナノ粒子は、SiO_2またはTiO_2以外の材料であっても調製することができる。用途に応じて、粒子の幾つかの重要な性質は次の通りである。

【０１０１】

１．透明性　これを達成するためには、粒子は充分に大きなバンドギャップを有するものとすべきである。例えば、ナノ粒子を発光高分子のマトリックス中に分散させる際に、その高分子からの発光に対して透明であることが要求される場合は、粒子は、高分子材料より大きいバンドギャップを有すべきである。１つの

方策は、透明で非金属性の無機粒子を使用することである。ナノ粒子材料の光学的バンドギャップは、光学的な透明窓に対して吸収端が絞られることのないように、マトリックス材料の光学的バンドギャップと等しいか、またはこれより大きくするのが好ましい。

【０１０２】

２．不溶性（例えば水中）　ＣＲＣハンドブックに詳細に示されているように、これは、水に対する挙動によって概ね評価することができる。

【０１０３】

３．酸腐蝕に対する抵抗性　これは、ナノ粒子が、酸環境、例えばＰＰＶ配合物中で使用される場合に特に関連するものである。この性質は、ＣＲＣハンドブックに詳細に示されているように、無機酸に対するバルク挙動によって概ね評価することができる。

【０１０４】

４．移動性でないイオンの形成　除去しなければ特性に影響を及ぼすものである場合には、陽イオン交換法によってNa^+のような所望しないイオンを調製物から除去することができる。

【０１０５】

５．寸法　最終的に得られる本体に電荷輸送の均一性と光学的な高品質が求められる場合には、好適な寸法は約５～１０ｎｍの範囲である。これより極めて小さい粒子は、表面対体積比率が高いので安定性が低ことから、適切ではないであろう。ナノ粒子を含有する本体の透明性のためには、ナノ粒子の直径は、一般に、関連する光の波長の２分の１未満であることが好ましい。本体が小さいものである場合、例えば、典型的な薄膜の光学デバイスである場合は、ナノ粒子の直径は、膜厚の２分の１未満であることが好ましく、膜厚の５分の１または１０分の１未満であることが最も好ましい。（統計学的に）均一に分布させるためには、ナノ粒子の寸法は、関連する寸法（波長または膜厚）の１／５（１／１０）とすべきである。

【０１０６】

６．分散　ナノ粒子の分散状態を向上させるとともに凝集形成を低減させるた

めには、界面活性剤でナノ粒子の表面を被覆するようにすればよい。能力的に適切な界面活性剤の１つの例は、ナトリウム・デクセート（sodium decussate, ＡＯＴ）である。ＡＯＴは、ＭＥＨ－ＰＰＶや、ＭｅＯＨおよびＣＨＣｌ３のような多様な極性キャスティング溶剤（polar casting solvents）と相溶性があり、このためにこれらに分散されると予測される、２－エチルヒドロキシルエステル側鎖の形態で短い疎水性尾部を有するイオン性の界面活性剤である。

【０１０７】

７．適切な屈折率

【０１０８】

８．マトリックス材料、例えば所望の発光高分子との均一な配合物への処理性

ナノ粒子は、粒子が分散された層を形成した後に、その層の頂部において分子を昇華させることにより、昇華された分子材料と「配合」することができる。この方法では、粒子によって形成された空隙内を分子（オリゴマー等）で充填することができる。第１の層の形成は、スピンコートまたは自己組織化によって行うことができる。この技術により、無機材料がＣＶＤ（化学的気相成長）法、ＭＢＥプロセス、または何らかの変形もしくは組み合わせにおいて成膜されるのと同様に、ナノ粒子を、高温で蒸着によって成膜させることのできる材料と配合することも可能となる。

【０１０９】

伝導度または半導体性の高分子膜の屈折率および伝導度を（好ましくは独立して）制御することを可能とする他の方法を以下に説明する。

【０１１０】

共役高分子（ｐｉ－共役骨格構造および／またはｐｉ－共役ペンダント基を有する高分子）への強プロトン酸（ｐ－ドーピング）、強酸化剤（ｐ－ドーピング）または還元剤（ｎ－ドーピング）のドーピングは、文献において充分公表されている。しかしながら、ドーピングは、化学量論量または過剰量のドーパントの存在下で容易に進行して完結する。この系は、高分子の系に応じて、共役繰り返し単位に対するドーピング量を、最大ドーピング量の約１０～５０％とするものである。典型的なドーピング量は、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）およびポリ

アセチレンについては１０～２０％であり、ポリチオフェンについては２０～３０％であり、ポリアニリンについては４０～５０％である。ドーピング量が最大である場合、使用する高分子、ドーパントの特性および種類によっては、プロセス中、１～１０００Ｓ／ｃｍ程度の高伝導度の導電性の高分子が得られる。そして、バルクにおける担体濃度は、概ね10^{20}／ｃｍ^3～10^{21}／ｃｍ^3程度である。

【０１１１】

しかしながら、幾つかの用途においては、この高ドーピング量は不必要であり、望ましくない場合もある。例えば、伝導度が10^{-6}Ｓ／ｃｍの厚み１μｍ（これは典型的には光子構造体の垂直方向の厚みである）の膜については、１０ｍＡ／ｃｍ^2のデバイス電流密度で駆動するためには、膜の厚さ方向に沿って１Ｖという小幅な電位差が必要とされるのみである。したがって、分布ブラッグ反射器や導波路のような半導体性光子構造体として用いられる場合、膜の伝導度は、10^{-6}～10^{-2}Ｓ／ｃｍ程度（典型的な半導体範囲）で充分である。

【０１１２】

さらに、例えば、強酸または酸化剤に対して直に露呈することによって達成されるように、膜に対して最大量までドープした場合は、膜の屈折率を変化させるとともに放射された光の幾分かの寄生吸収を引き起こす新たなサブギャップ遷移が形成されることにより、その光学的特性が劇的に変化する。これら両因子は、光子に関する用途では望ましくないか、または受容し得ないものである。したがって、最大限にドープする場合より少なくとも約一桁低い中間的なドーピング濃度で、バルクの担体濃度が10^{17}／ｃｍ^3～10^{20}／ｃｍ^3となるように制御を行うことが重要である。

【０１１３】

上記した不具合を解消する１つの方法は、共役高分子膜に対する化学的ドーピング濃度を中間程度（典型的には、最大ドーピング量の１０～２０％未満）に制御することである。これにより、その光学的特性を損なうことなく、選択された程度の伝導度（10^{-6}～10^{-2}Ｓ／ｃｍ）を光子構造を介して達成することができる。その結果、半導体高分子のオプトエレクトロニクスのための半導体高分子

フォトニクスの新しい技術を可能とする重要な構成単位が提供される。このように、ドーピングの程度を中間規模に制御することは容易ではない。すなわち、ドーピングの際の化学的な駆動力が極めて高いのでドーピング濃度は最大になり易く、このため、ドーピングの程度を中間規模に保持することは極めて困難である。

【０１１４】

本発明は、共役高分子鎖自体の上での化学的誘導を介して、または第１の高分子に配合される他の高分子パートナー上での化学的誘導を介して、所定の量のドーパント（典型的には、完全または最大ドーピング量の１０～２０％未満）、またはその前駆体を高分子膜に取り入れるためのものである。この高分子パートナー自体は、共役していてもしていなくてもよい。前駆体の形態でドーパントが取り入れられた場合、高分子にドープされた活性なドーパントを生成するために、必要に応じて、熱、放射、化学薬品または他の手段による活性化を行うこともある。ドーパントが活性な状態で既に取り入れられている場合には、この操作を行う必要は特にない。実際の好適な特徴には、次のようなものが含まれる。

【０１１５】

（ｉ）ドーパント濃度が安定であり、容易に制御可能である。

【０１１６】

（ｉｉ）ドーパント部分は高分子鎖に固定されているので、これを均一にまたは実質的に均一に膜マトリックスへと分散させ、実質的に非拡散性で不揮発性とすることができる。

【０１１７】

この手法は、文献に記載されたドーピング濃度を制御する他の試みとは異なるものである。例外であるA. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. E. Havinga, A. Pro mp、「ドープされたアモルファス有機半導体における導電率と電界効果移動度との間の一般的な関係」、Synthetic Metals, 68 (1994) pp. 65-70には、揮発性のドーパントを除去するために、高濃度でドープされた材料を真空熱処理することが記載されているが、この方法は特にポリアニリンのみに適用される。他の全ての試みは、製造技術を実行するのが困難であるか、または不安定で再現性のな

いものである。次のような例を挙げることができる。N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, A. Geri、「ドーピング濃度の関数としてのポリ（４，４’－ジペントキシー２，２’－ビチオフェン）」、Applied Physics Letters, 73 (1998) pp. 253-255には、クロノアンペロメトリー実験における電気化学的制御が記載されている。A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein、「ポリアニリン－伝導度高分子における新しい概念」、Synthetic Metals, 18 (1987) pp. 285-290には、ポリアニリンの外部ｐＨ制御が記載されている。M. Ahlskog, M. Reghu, T. Noguchi, T. Ohnishi、「ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）に関する伝導度の研究」、Synthetic Metals, 89 (1997) pp. 11-15には、ドーパント溶液の露呈に対する時間依存性が記載されている。D. M. Leeuw、「ドープしたチオフェンオリゴマーの安定な溶液」、Synthetic Metals, 55-57 (1993) pp. 3597-3602には、制御された量のドーパントと共役材料との混合が記載されている。そして、C. C. Han, R. L. Elsenbaumer、「プロトン酸：伝導度高分子のための一般的に適用可能なドーパント」、Synthetic Metals, 30 (1989) pp. 123-131には、対イオン誘導低蒸気圧プロトン酸を使用するポリ電解質ＰＰＶ前駆体および置換されたＰＰＶのドーピングが記載されている。これに対して、本方法は、半導体高分子光子構造技術を可能とするために化学的ドーピングの程度を中間規模に制御することを強調するものである。

【０１１８】

本方法によれば、共役高分子は、ドーパント部分（１または複数）あるいはその（それらの）前駆体（１または複数）の濃度が制御された状態（典型的には、完全なドーピング量の１０～２０％未満）で誘導されるか、または、同等のドーパント濃度が得られるように上記したような部分が誘導された高分子パートナー（これは共役高分子自体であってもそれ以外であってもよい）とともに配合される。その後、膜形成技術によって、これらの改質された共役高分子を含有する、高次の配合物および複合体を含む材料から光子構造体を作製する。活性なドーパントを生成して共役高分子にドープするために、続いて、熱、照射、または化学的な活性化工程が必要な場合がある。

【０１１９】

可能な系の例

（ｉ）対イオンX⁻＝ホスホン酸、スルホン酸、リン酸、アンチモン酸、ホウ酸、モリブデン酸等を有するポリ電解質ＰＰＶ前駆体および置換ＰＰＶ。これらの対イオンは、高分子骨格に付着した側鎖を形成し得る。図２１に、置換ポリ電解質ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）前駆体のドーピングの模様を示す。図２１において、ＯＲ’およびＯＲ’’は、同一または異なるアルコキシ基を示すが、これらは存在しなくともよい。X⁻は、例えば、ホスホン酸、スルホン酸、またはリン酸とすることができ（以下同様）、Ａは、アルキルまたはアリールスペーサを示すが、存在しなくともよい。

【０１２０】

（ｉｉ）ドーパント部分としてのプロトン酸基（Ｙ＝ホスホン酸、スルホン酸、カルボン酸等）を有して誘導される共役高分子（例えば、ポリ（アルキルチオフェン）およびポリ（アルキルフルオレン））、これらのパートナー、またはエステル、無水物、アジド、ヒドラジド、アミド、酸クロリドの形態のこれらの前駆体。前駆体は、照射、熱露呈の下で、または元々膜とともに成膜されるか、または後で膜に導入される他の化学薬剤を用いる反応により、活性なプロトン酸へと変換することができる。加えて、酸基またはその前駆体は、アルキルまたはアリールスペーサによって高分子の主鎖から離間させることができ、また高分子鎖上に別の官能性単位として付着させることもできる。

【０１２１】

非前駆体酸ドーパントには、（ａ）ホスホン酸、（ｂ）スルホン酸、（ｃ）フルオロカルボン酸基が含まれる。図２２に２つの概略図を示す。そのうちの一方では、共役高分子ホストは、ドーパント部分Ｙを担持するホストに相溶性の他の高分子と配合されており、他方では、共役高分子は、ドーパント部分Ｙを担持する単位と共重合されている。図２２において、Ｙは、ホスホン酸、スルホン酸、またはフルオロアルキルカルボン酸を示す。他の高分子の主鎖は、共役したものまたは非共役のものとすることができる。

【０１２２】

酸ドーパント前駆体には、（ａ）ｏ－ニトロベンジルスルホネート側鎖（照射

によりスルホン酸基へと変換する）（図２３参照）、（ｂ）ジアゾナフトキノンスルホネート側鎖（照射によりインデンカルボン酸へと変換する）（図２４参照）、（ｃ）取り込まれたフォト酸（photoacid）発生体（ＰＡＧ）、例えばオニウム塩のうちの１つ（オニウム塩は、スルホン酸またはホスホン酸エステル残留基を対応する酸へと開裂させる照射の際に強プロトン酸を生成する）とともに、ホスホン酸またはスルホン酸エステル側鎖（図２５参照）が含まれる。例えば、A. Reiser、「光反応性高分子：レジストの科学と技術」、John Wiley & Sons, New York, 1989を参照することができる。図２３では、図２２と類似する概略図を示しているが、Ｙは図示するものに置き換えるものとする。図２４および図２５の手法では、配合および共重合の両者を示すことができるが、簡便化を図るために共重合のみを概略的に示す。図２４の手法では、Ｙは、－SO_3Rまたは－PO_3R_2とすることができ、式中Ｒは残留基であり、ＰＡＧは、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、または他のオニウム塩とすることができ、Ｙ’は、－SO_3Hまたは－PO_3H_2とすることができる。

【０１２３】

（ｉｉｉ）Ｚ＝ＴＣＮＱ、ＤＤＱ、ＴＴＦ、フェロセン、ビオロゲン、鉄（ＩＩ）キレート等、またはこれらの前駆体に基づくレドックス基を有して誘導された共役高分子またはこれらのパートナー。前駆体は、照射、熱露呈の下で、または他の化学薬剤を用いる反応によって活性なものに変換することができる。これらの基は、アルキルまたはアリールスペーサによって高分子の主鎖から離間させることができ、または鎖上で別の官能性単位に対して付着させることもできる。レドックス基は、電子を受容するか、または共役単位に対して電子を与えることができ、これにより共役単位をそれぞれｐ－ドープおよびｎ－ドープするものである。図２６にこれを示す。図２６の手法では、配合および共重合の両者を示すことができるが、簡便化を図るために共重合のみを概略的に示す。図示するように、Ｙは、フェロセニウムまたはビオロゲンとすることができる。

【０１２４】

いずれの場合においても、ｙはドーピング濃度を制御することを支援する。ｙの値は、好ましくは約０．０５または０．０１未満とする。

【０１２５】

例えば、上記したようにして形成される部分的にドープした材料を使用して、ナノ粒子を取り込む上記したものと類似する様式で、分布ブラッグ反射器（可能性としてはポンプ駆動反射体）、閉じ込めヘテロ構造体等のような光子構造体を形成することができる。例えば、図２７は、部分的にドープした共役高分子材料により形成したＤＢＲのエネルギ準位構造を概略的に示す。図２７において、領域１００は第１の電極を示し、領域１０１は第２の電極を示す。また、層１０２および１０３はＤＢＲ１０４の互いに交番する層であり、領域１０５は共役高分子発光領域である。物質をドーピングすることにより、ミラーの交番する層のＨＯＭＯまたはＬＵＭＯ準位が（ミラーが、陽極または陰極と発光層との間にあるか否かに応じて）概ね揃い、その結果、正孔／電子がミラーを通過する際に、その通過が該ミラーの層間の界面において妨害されることを回避することができる。ミラーの層の厚さは、反射条件を満足するように選択される。層の屈折率は、そのバンドギャップに関連するが、部分的なドーピングによって、ＨＯＭＯ／ＬＵＭＯ準位をバンドギャップとは独立して制御することができる。

【０１２６】

ＤＢＲは共役材料により構成されることから、これを電気的にポンプ駆動することにより、反射に加えて光子を発生させることができる。

【０１２７】

ドープされた材料は、好ましくは１以上の高分子、最も好ましくは１以上の共役高分子からなる。この方法の特定の態様は、単独高分子、共重合体、共役高分子の配合物および複合材料（すなわち、部分的または完全にｐｉ－共役した骨格構造および／またはｐｉ－共役したペンダント基を有する高分子）の制御された中間規模のドーピング、およびこの種のドープされた材料を用いて作製された光子構造体のような構造体に関する。

【０１２８】

単一のデバイスは、上記したドーピング方法により形成された層、およびナノ粒子を含有する層を備えることができる。

【０１２９】

本発明は、特許請求の範囲に現在記載された発明に関連するか否かに関わらず、暗示的または明示的にまたは一般的な態様として本明細書中で開示された如何なる特徴または特徴の組合せをも包含し得るものである。上記した記載に照らして本発明の範囲内で種々の改変を行い得ることは、当業者に明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図１】

ＴｉＯ２ナノ粒子のエネルギ分散Ｘ線スペクトルの測定結果を示す図である。

【図２】

ＴｉＯ２ナノ粒子のラマンスペクトルの測定結果を示す図である。

【図３】

ＴｉＯ２ナノ粒子の減衰全反射赤外スペクトルの測定結果を示す図である。

【図４】

ＴｉＯ２ナノ粒子のＵＶ－可視スペクトルを示す図である。

【図５】

成膜したＴｉＯ２ナノ粒子含有膜の透過型電子顕微鏡の観察結果を示す図である。

【図６】

ＴｉＯ２ナノ粒子の電子回折パターンを示す図である。

【図７】

ＳｉＯ２ナノ粒子のエネルギ分散Ｘ線スペクトルの測定結果を示す図である。

【図８】

ＳｉＯ２ナノ粒子のラマンスペクトルの測定結果を示す図である。

【図９】

ＳｉＯ２ナノ粒子の減衰全反射赤外スペクトルの測定結果を示す図である。

【図１０】

ＳｉＯ２ナノ粒子のＵＶ－可視スペクトルを示す図である。

【図１１】

成膜したＳｉＯ２ナノ粒子含有膜の透過型電子顕微鏡の観察結果を示す図である。

【図１２】

ＳｉＯ２ナノ粒子の電子回折パターンを示す図である。

【図１３】

ＰＰＶ：ＴｉＯ２薄膜についての屈折率測定をプロットした図である。

【図１４】

分布ブラッグ反射器の構造を示す図である。

【図１５】

分布ブラッグ反射器についての反射スペクトルを示し、反射ピークを制御し得ることを示す図である。

【図１６】

分布ブラッグ反射器についての反射スペクトルを示し、反射ピークを制御し得ることを示す図である。

【図１７】

ａは、エッジ発光有機発光デバイスの構造を示す図であり、ｂは、図ａのデバイスを介する屈折率（ｎ）およびエネルギ準位（Ｅ）を示す図である。

【図１８】

色素付加ナノ粒子を含有するＰＰＶについての示差ＵＶ－可視スペクトルを示す図である。

【図１９】

ａは、ＰＰＶ膜の原子力顕微鏡の観察結果を示す図であり、ｂは、３０体積％のＴｉＯ２を有するＰＰＶ：ＴｉＯ２膜の原子力顕微鏡の観察結果を示す図である。

【図２０】

異なる量のＴｉＯ２ナノ粒子を有するＰＰＶ：ＴｉＯ２膜のＵＶ－可視スペクトルを示す図である。

【図２１】

高分子に対してドーピングを行うプロセス法を示す図である。

【図２２】

高分子に対してドーピングを行うプロセス法を示す図である。

【図２３】

高分子に対してドーピングを行うプロセス法を示す図である。

【図２４】

高分子に対してドーピングを行うプロセス法を示す図である。

【図２５】

高分子に対してドーピングを行うプロセス法を示す図である。

【図２６】

高分子に対してドーピングを行うプロセス法を示す図である。

【図２７】

部分的にドープされた高分子層からなる反射構造体を示す図である。

【図１】

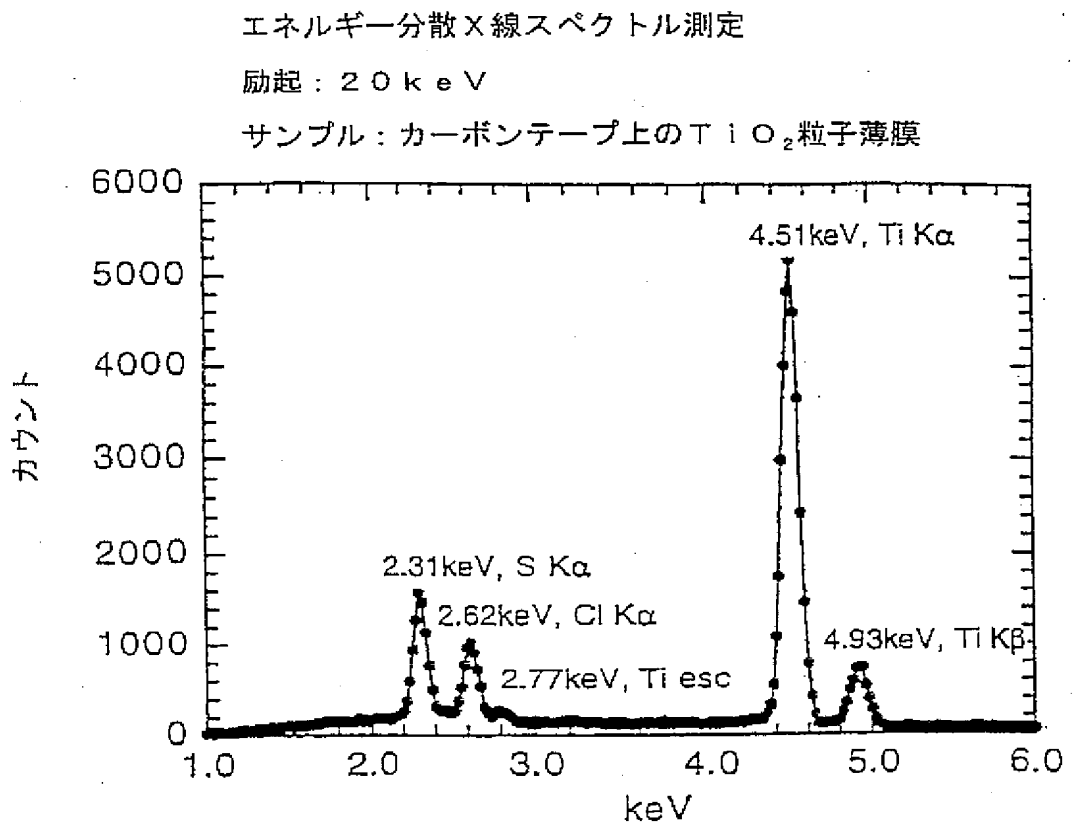


FIG.1

【図２】

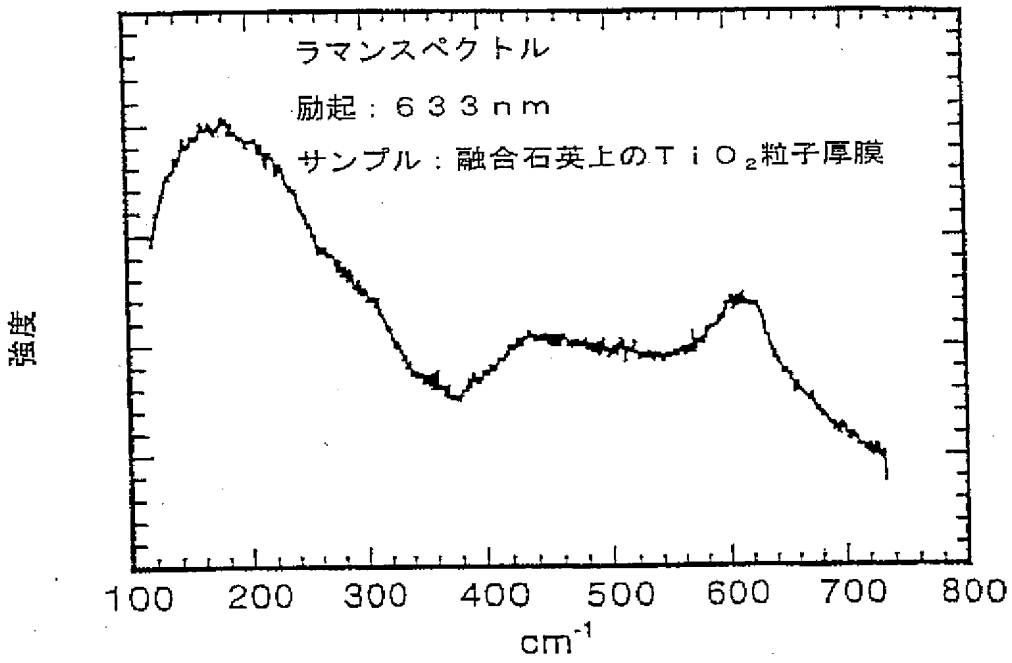

ラマンスペクトル
励起：６３３ｎｍ
サンプル：融合石英上のＴｉＯ２粒子厚膜
強度
100
200
300
400
500
600
700
800
cm-1

FIG.2

【図３】

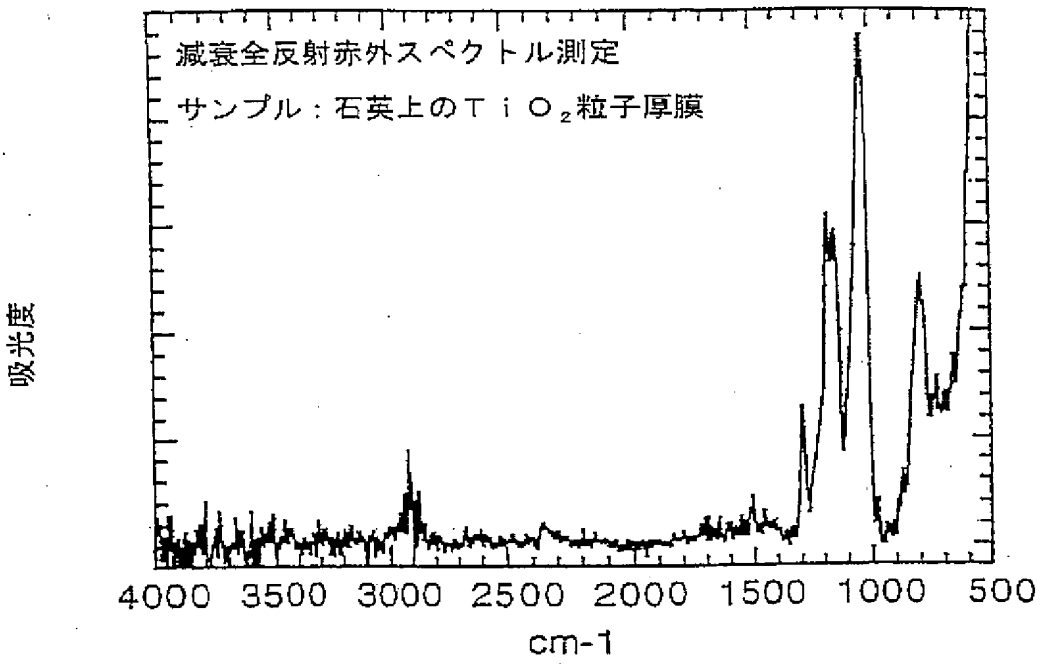

減衰全反射赤外スペクトル測定
サンプル：石英上のＴｉＯ２粒子厚膜
吸光度
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
cm-1

FIG.3

【図４】

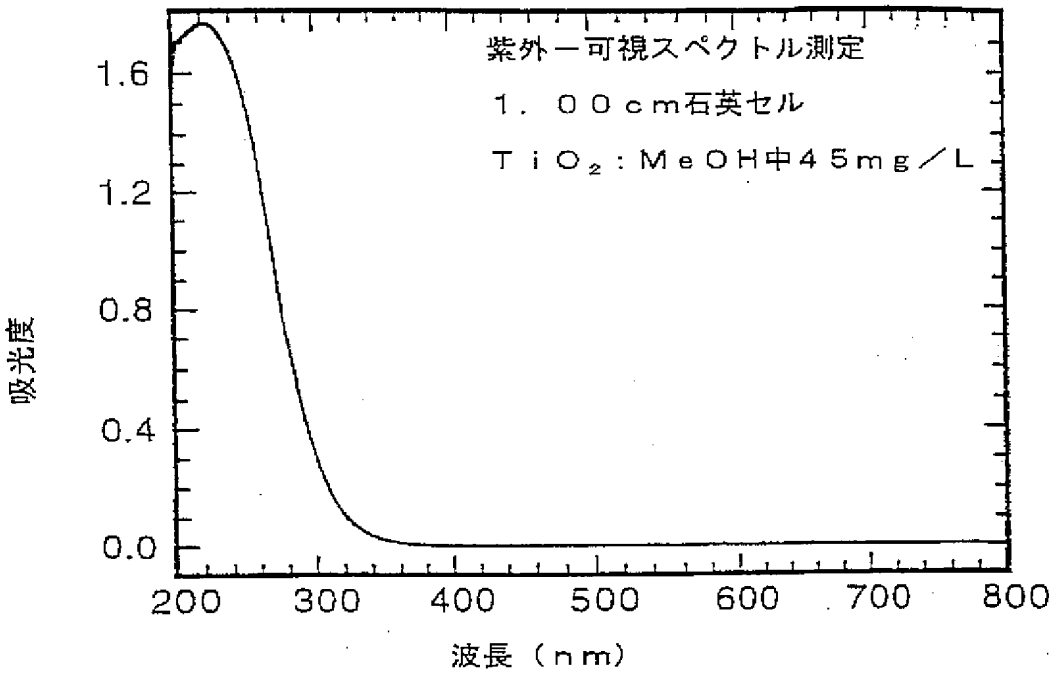

紫外－可視スペクトル測定
１．００ｃｍ石英セル
ＴｉＯ２：ＭｅＯＨ中４５ｍｇ／Ｌ
吸光度
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
200
300
400
500
600
700
800
波長（ｎｍ）

FIG.4

【図５】



FIG.5

【図６】

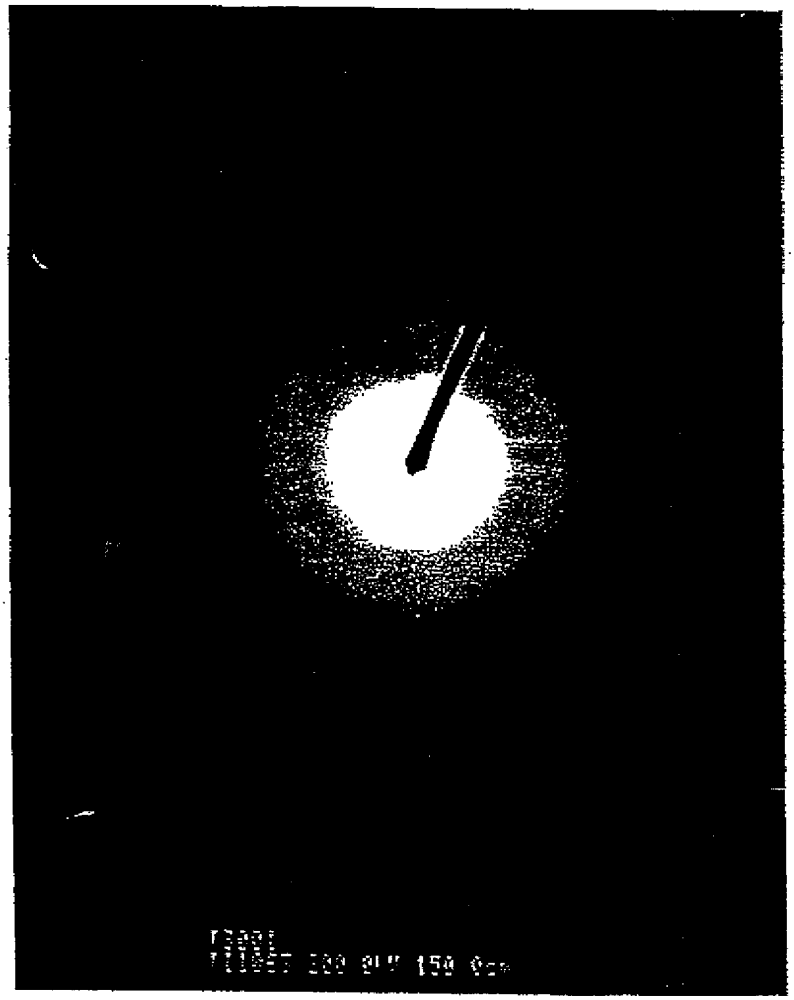


FIG.6

【図７】

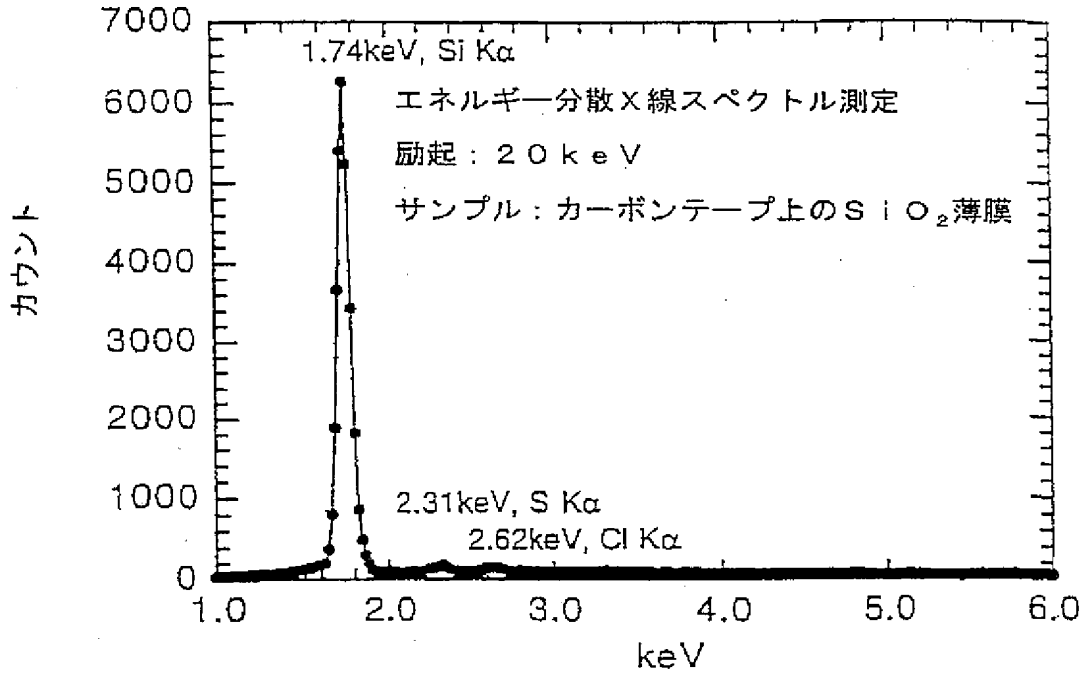

7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
カウント
1.74keV, Si Kα
エネルギー分散Ｘ線スペクトル測定
励起：２０ｋｅＶ
サンプル：カーボンテープ上のＳｉＯ２薄膜
2.31keV, S Kα
2.62keV, Cl Kα
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
keV

FIG.7

【図８】

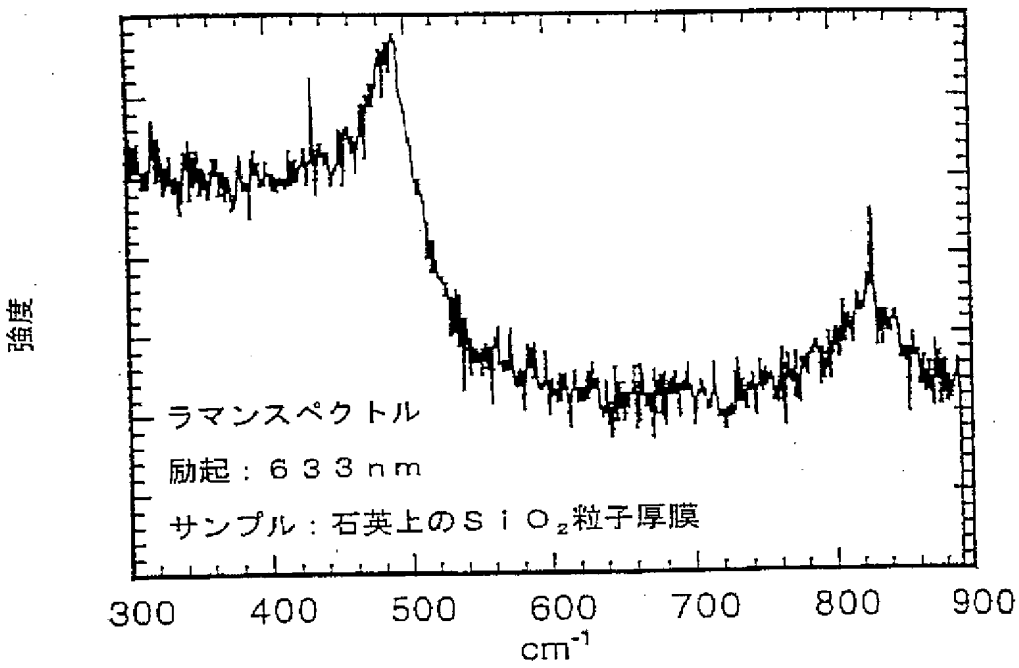

強度
ラマンスペクトル
励起：６３３ｎｍ
サンプル：石英上のＳｉＯ２粒子厚膜
300
400
500
600
700
800
900
cm-1

FIG.8

【図９】

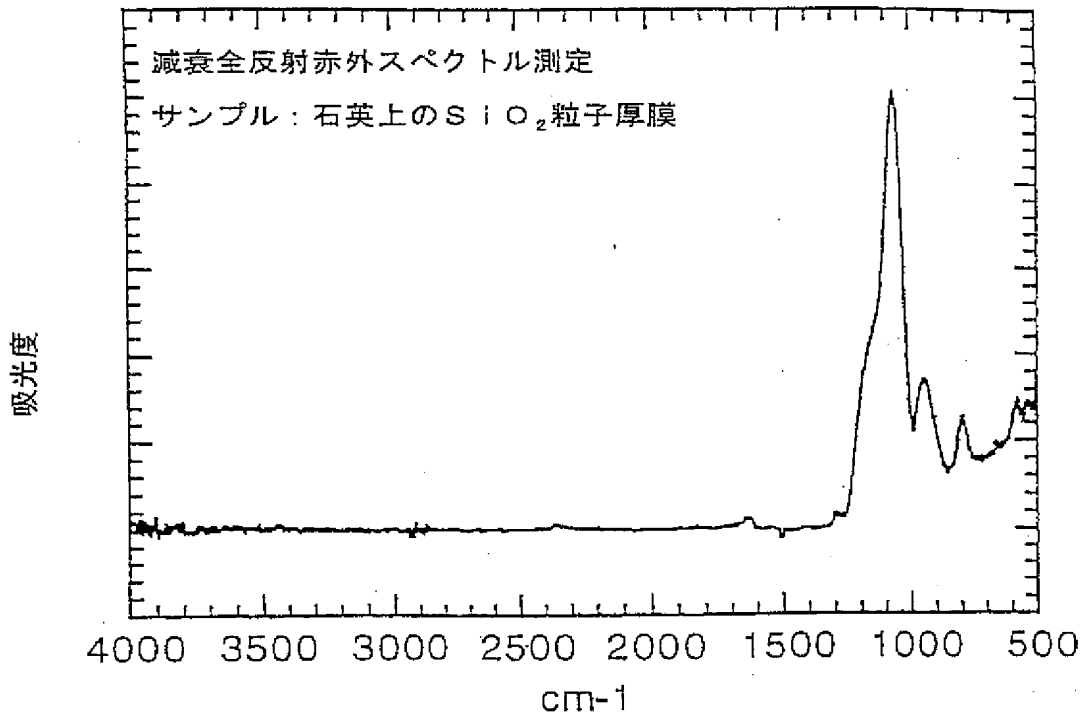

減衰全反射赤外スペクトル測定
サンプル：石英上のＳｉＯ２粒子厚膜
吸光度
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
cm-1

FIG.9

【図１０】

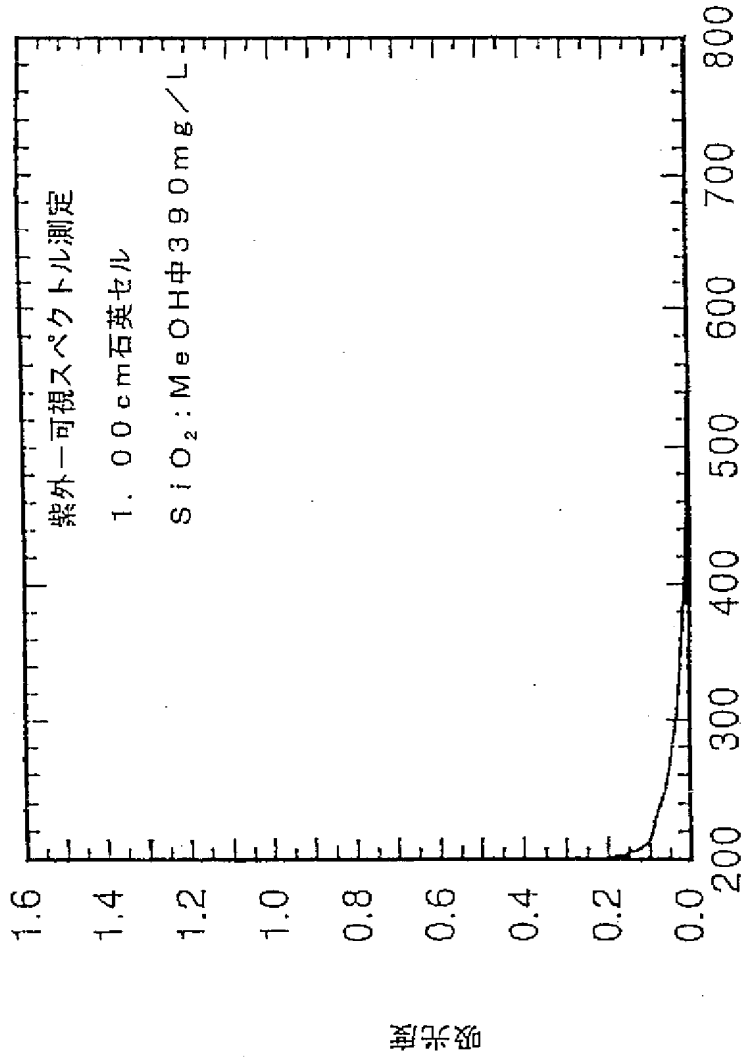

紫外－可視スペクトル測定
１．００ｃｍ石英セル
ＳｉＯ２：ＭｅＯＨ中３９０ｍｇ／Ｌ
吸光度
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
300
400
500
600
700
800
波長（ｎｍ）

FIG.10

【図１１】

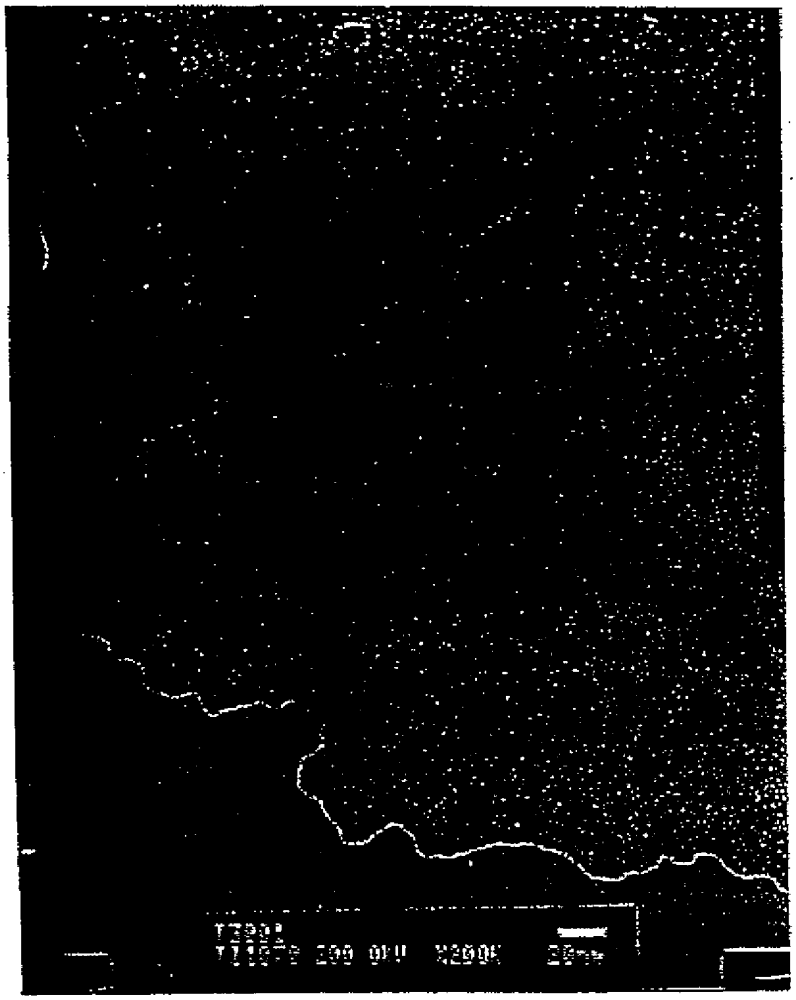


FIG.11

【図１２】

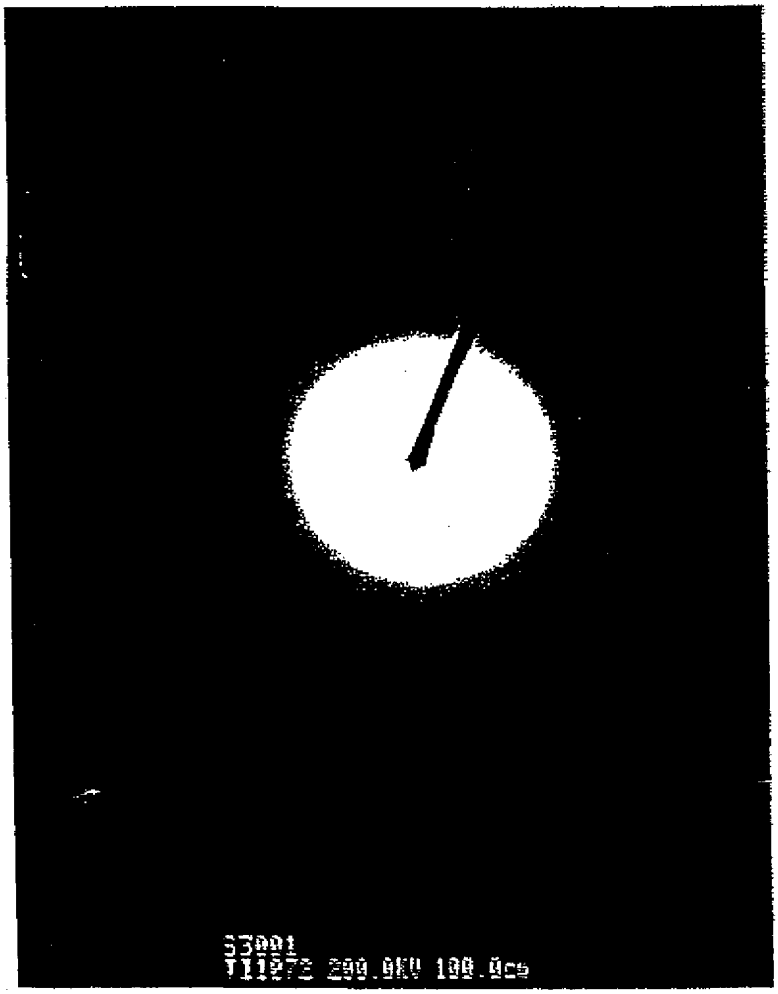


FIG.12

【図１３】

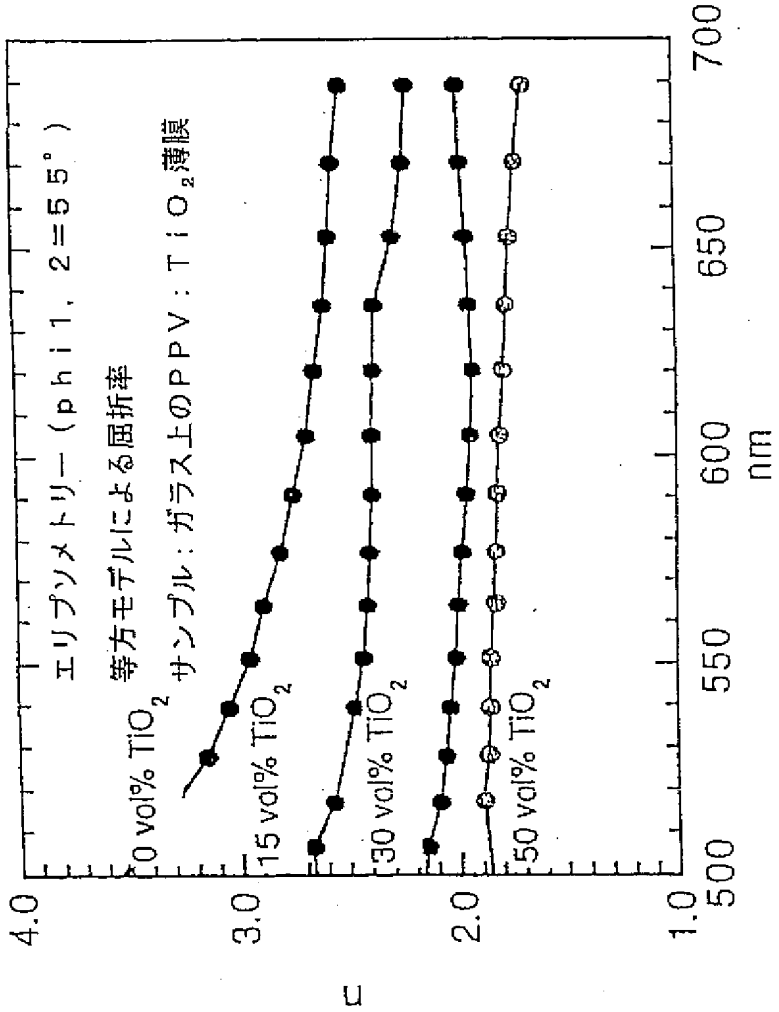
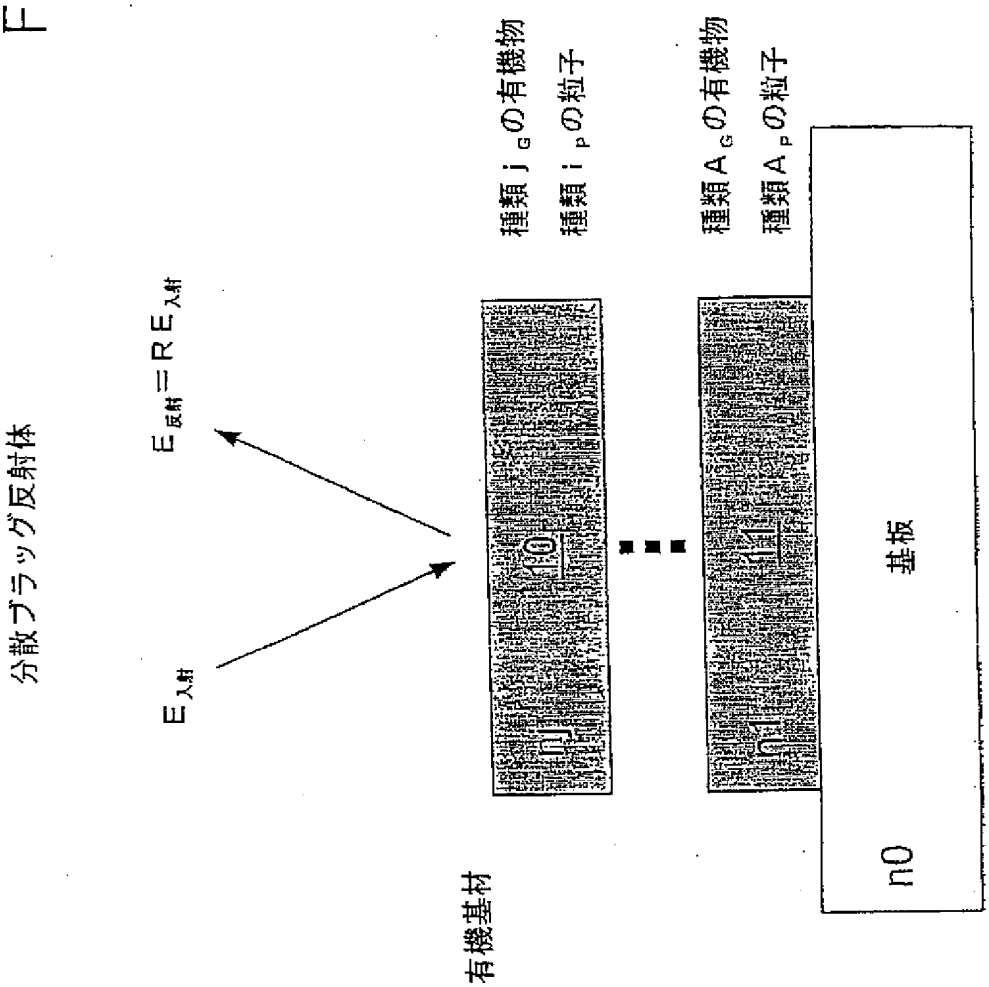

エリプソメトリー（ｐｈｉ１，２＝５５°）
等方モデルによる屈折率
サンプル：ガラス上のＰＰＶ：ＴｉＯ２薄膜
0 vol% TiO2
15 vol% TiO2
30 vol% TiO2
50 vol% TiO2
4.0
3.0
2.0
1.0
500
550
600
650
700
nm
n

FIG.13

【図１４】

FIG.14


分散ブラッグ反射体
$E_{反射}=RE_{入射}$
$E_{入射}$
種類j_Gの有機物
種類i_pの粒子
種類A_Gの有機物
種類A_pの粒子
有機基材
n0
基板

【図１５】

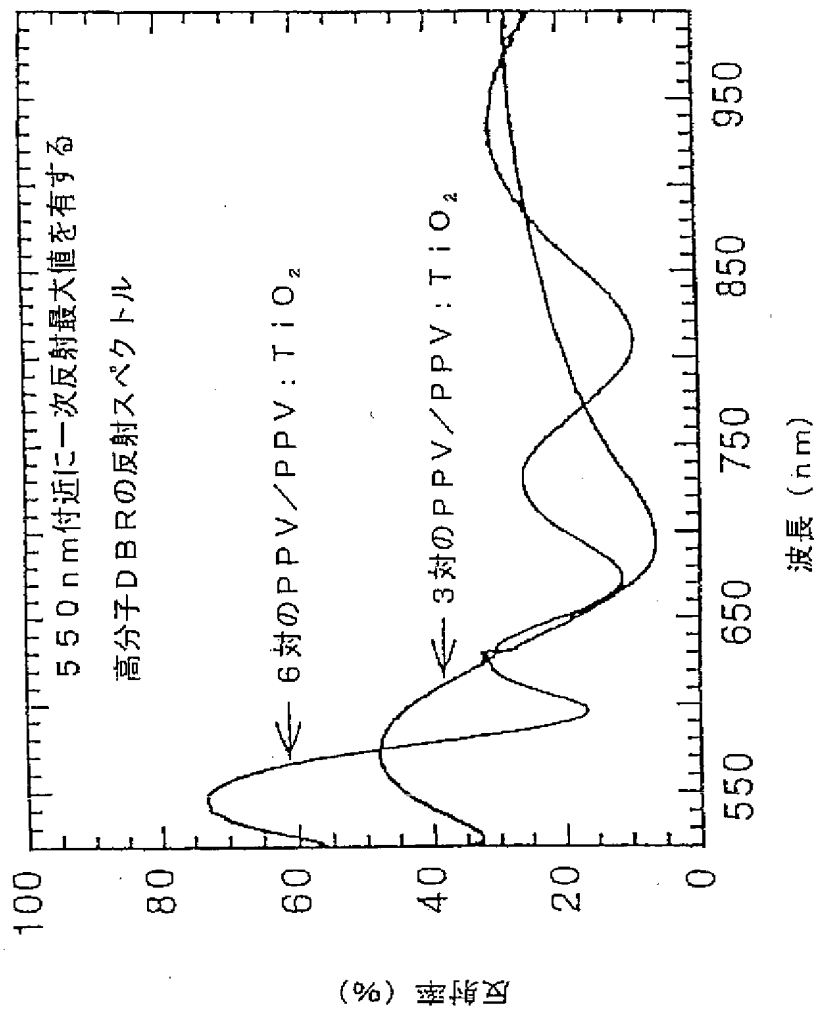

５５０ｎｍ付近に一次反射最大値を有する
高分子ＤＢＲの反射スペクトル
６対のＰＰＶ／ＰＰＶ：ＴｉＯ２
３対のＰＰＶ／ＰＰＶ：ＴｉＯ２
反射率（％）
波長（ｎｍ）
100
80
60
40
20
0
550
650
750
850
950

FIG.15

【図１６】

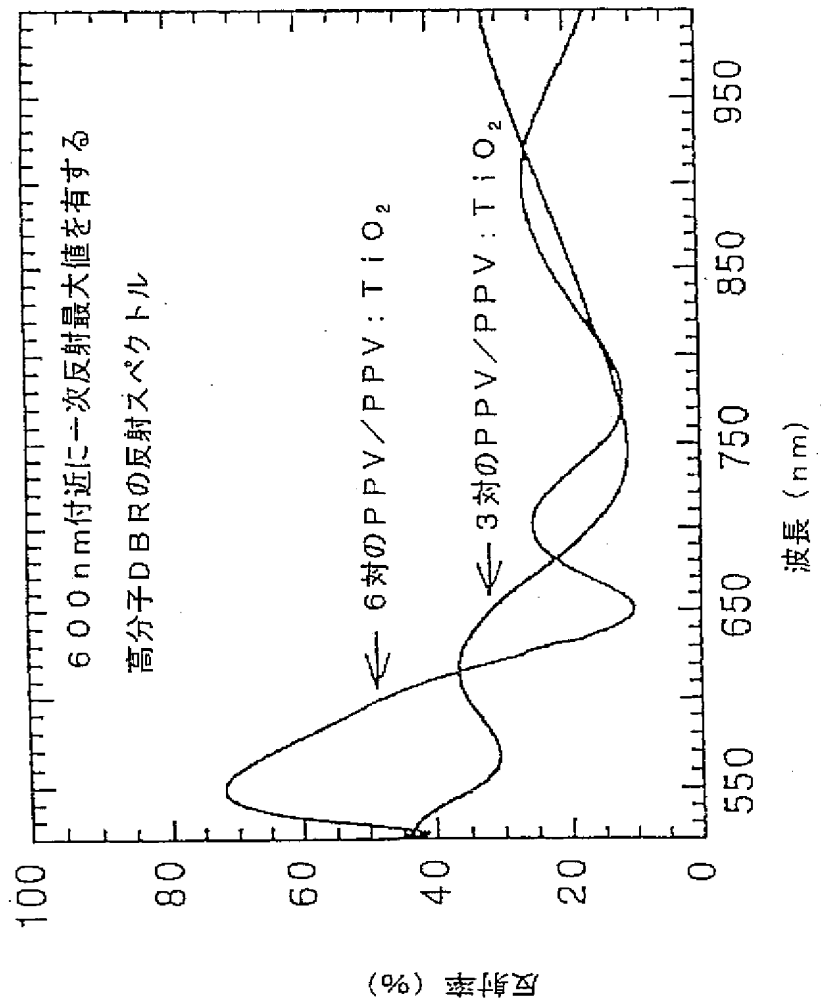

６００ｎｍ付近に一次反射最大値を有する
高分子ＤＢＲの反射スペクトル
６対のＰＰＶ／ＰＰＶ：ＴｉＯ２
３対のＰＰＶ／ＰＰＶ：ＴｉＯ２
反射率（％）
波長（ｎｍ）
100
80
60
40
20
0
550
650
750
850
950

FIG.16

【図１７ａ】

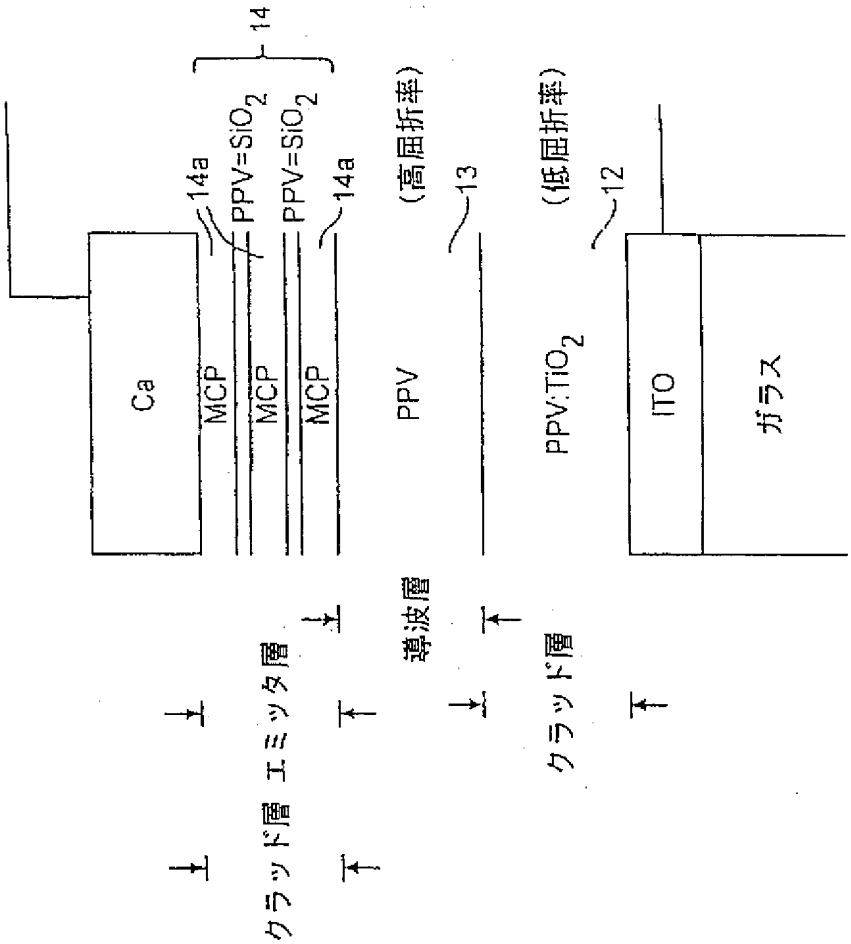

14
14a
PPV=SiO2
PPV=SiO2
14a
Ca
MCP
MCP
MCP
PPV
(高屈折率)
13
PPV:TiO2
(低屈折率)
12
ITO
ガラス
クラッド層
エミッタ層
導波層
クラッド層

FIG. 17a

【図１７ｂ】

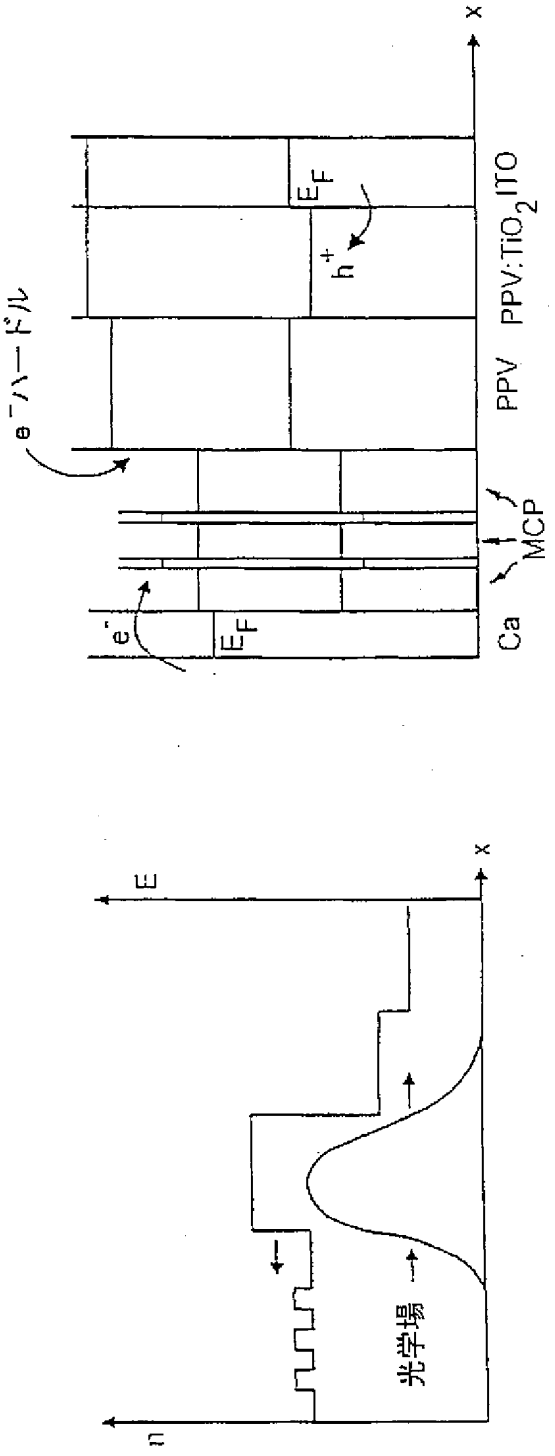


FIG. 17b

【図１８】

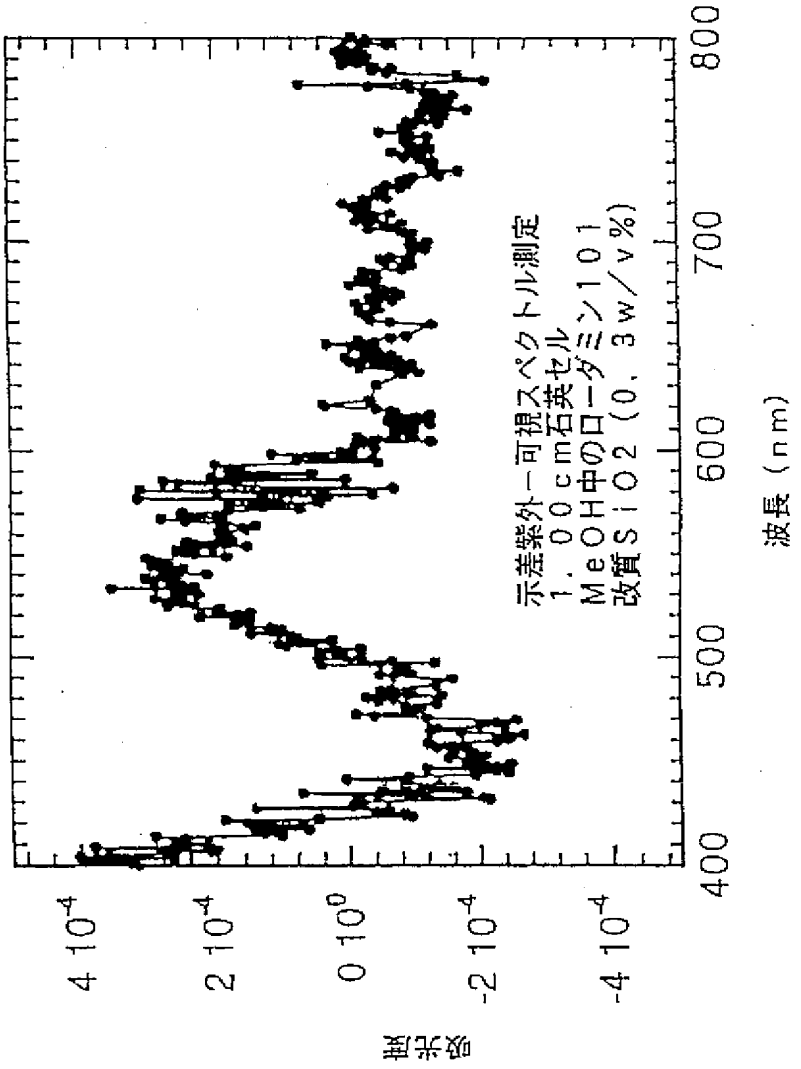

示差紫外－可視スペクトル測定
1．００ｃｍ石英セル
ＭｅＯＨ中のローダミン１０１
改質ＳｉＯ２（０．３ｗ／ｖ％）
吸光度
4 10-4
2 10-4
0 100
-2 10-4
-4 10-4
400
500
600
700
800
波長（ｎｍ）

FIG.18

【図１９ａ】

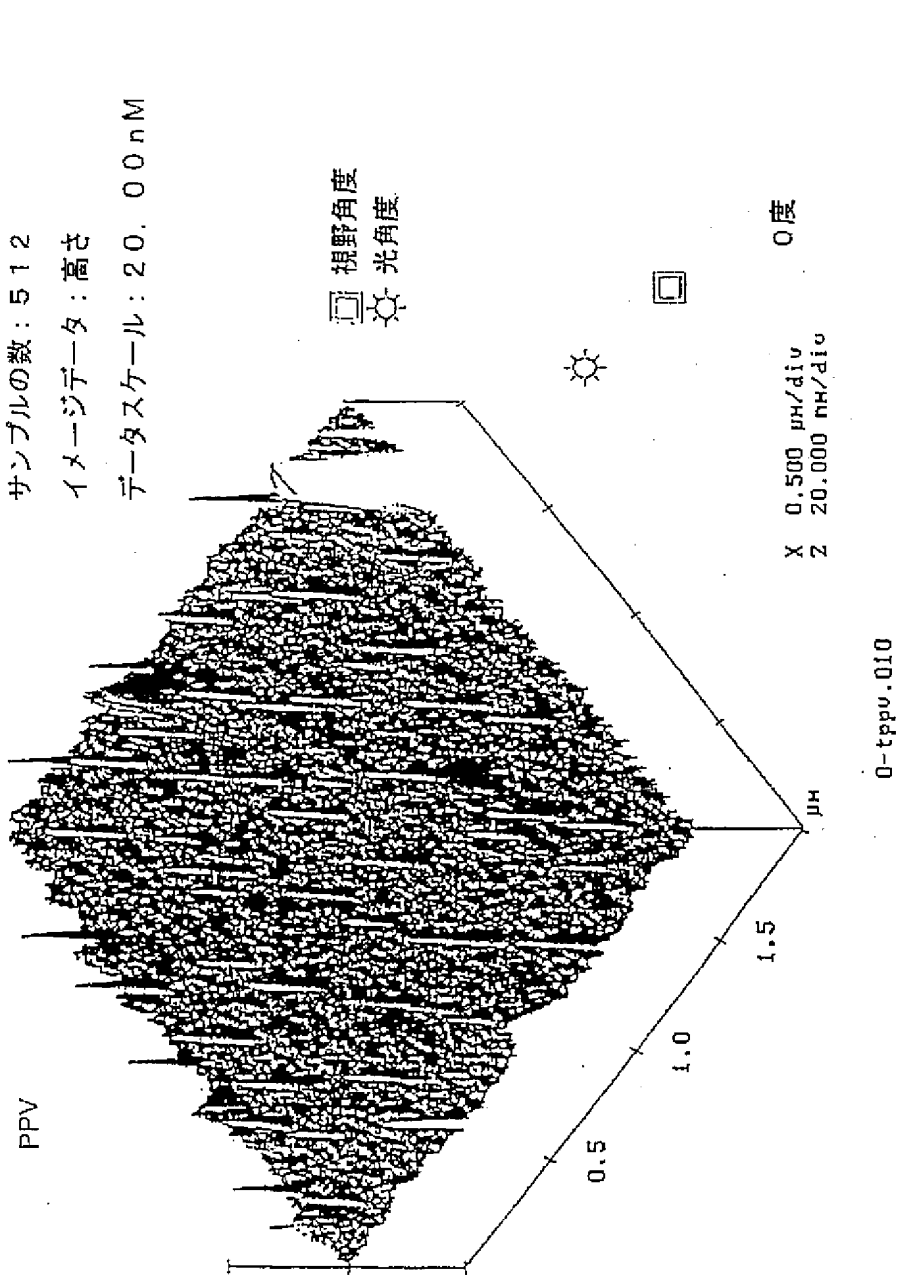

デジタルインストルメントナノスコープ
走査サイズ：２．０００μＭ
走査速度：１．００１Ｈｚ
サンプルの数：５１２
イメージデータ：高さ
データスケール：２０．００ｎＭ
視野角度
光角度
0度
X 0.500 μm/div
Z 20.000 nm/div
0-tppv.010
PPV
μm
0.5
1.0
1.5

FIG. 19a

【図１９ｂ】

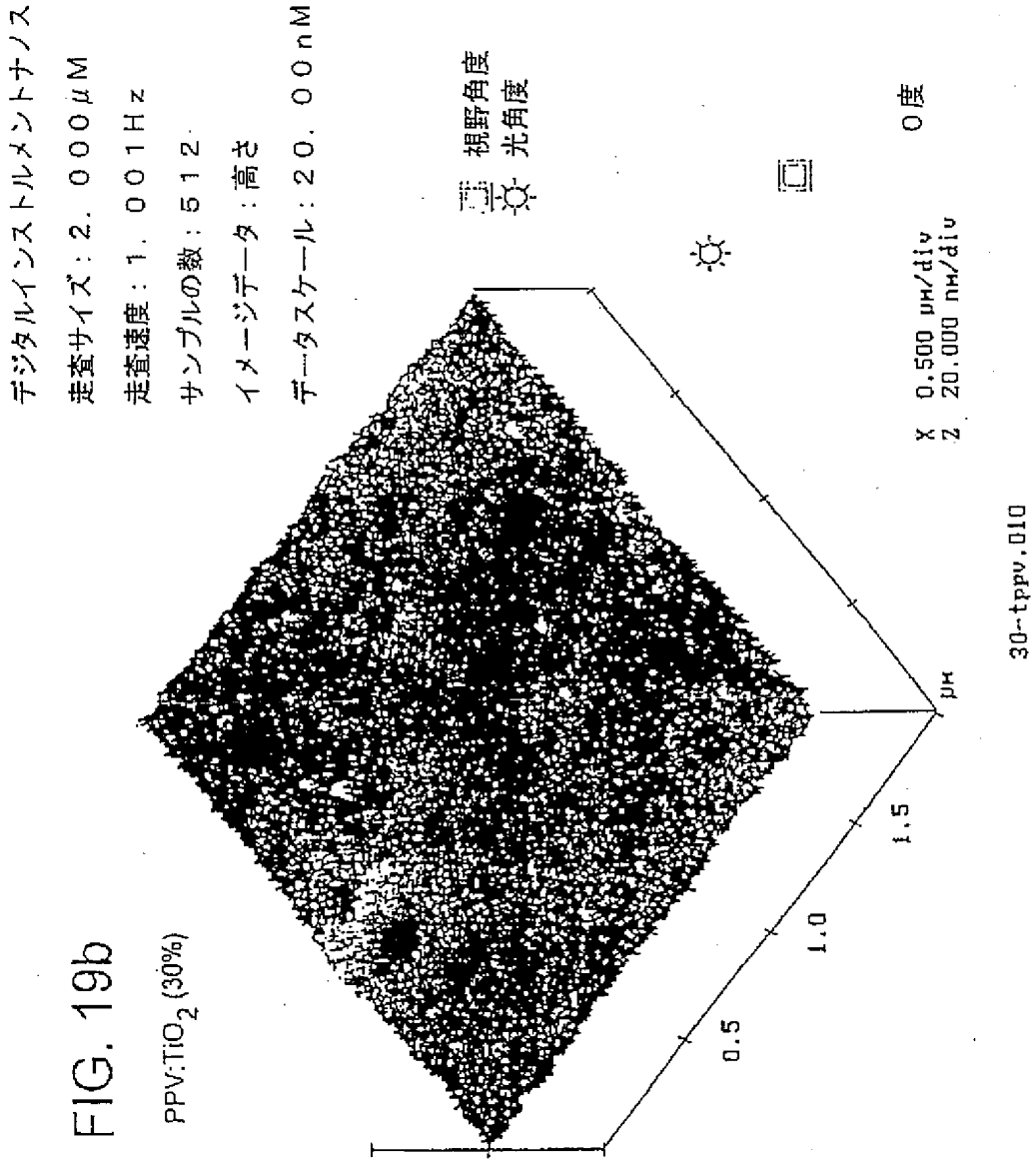


FIG. 19b

PPV:TiO_2 (30%)

【図２０】

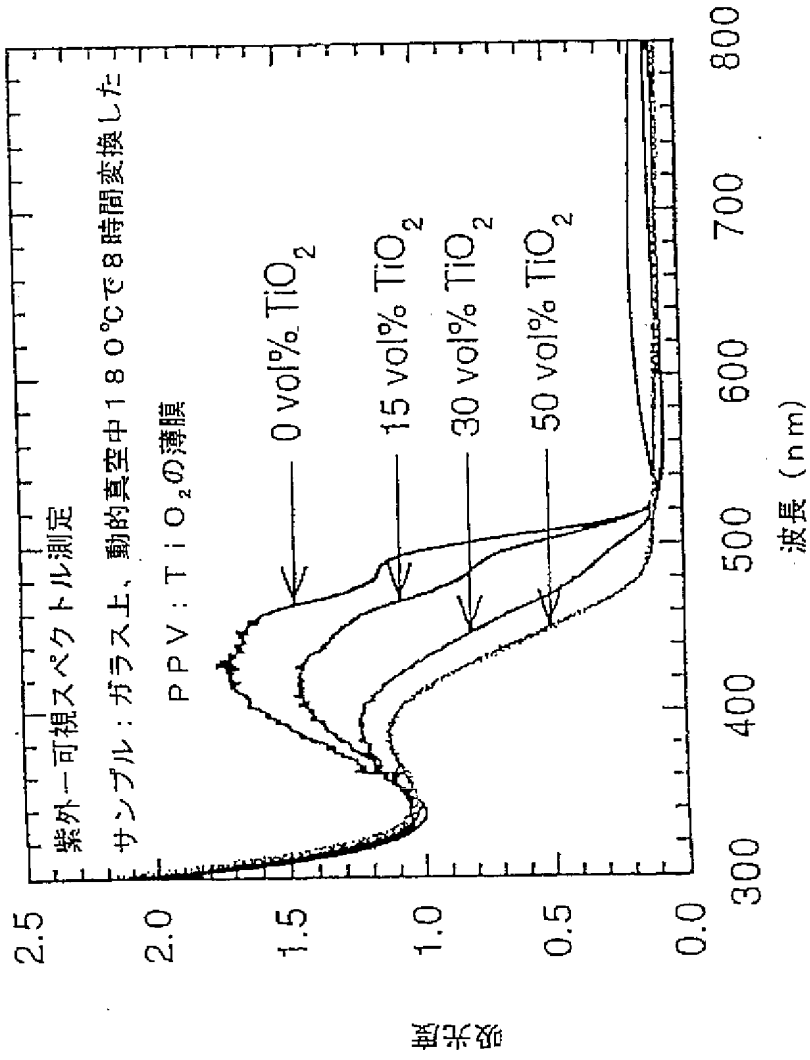
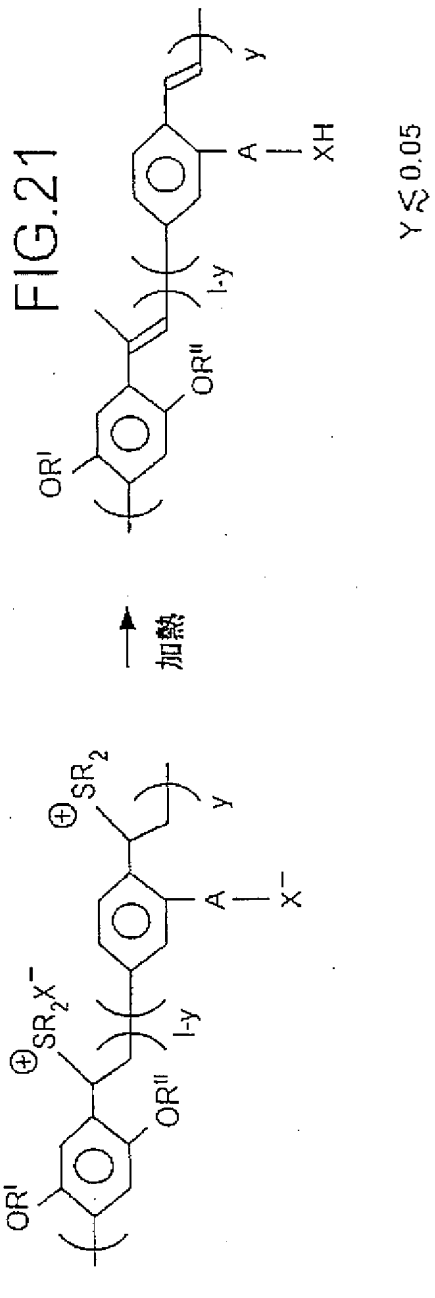

紫外－可視スペクトル測定
サンプル：ガラス上、動的真空中１８０℃で８時間変換した
ＰＰＶ：TiO_2の薄膜
0 vol% TiO_2
15 vol% TiO_2
30 vol% TiO_2
50 vol% TiO_2
吸光度
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
300
400
500
600
700
800
波長（ｎｍ）

FIG.20

【図２１】

FIG.21



【図２２】

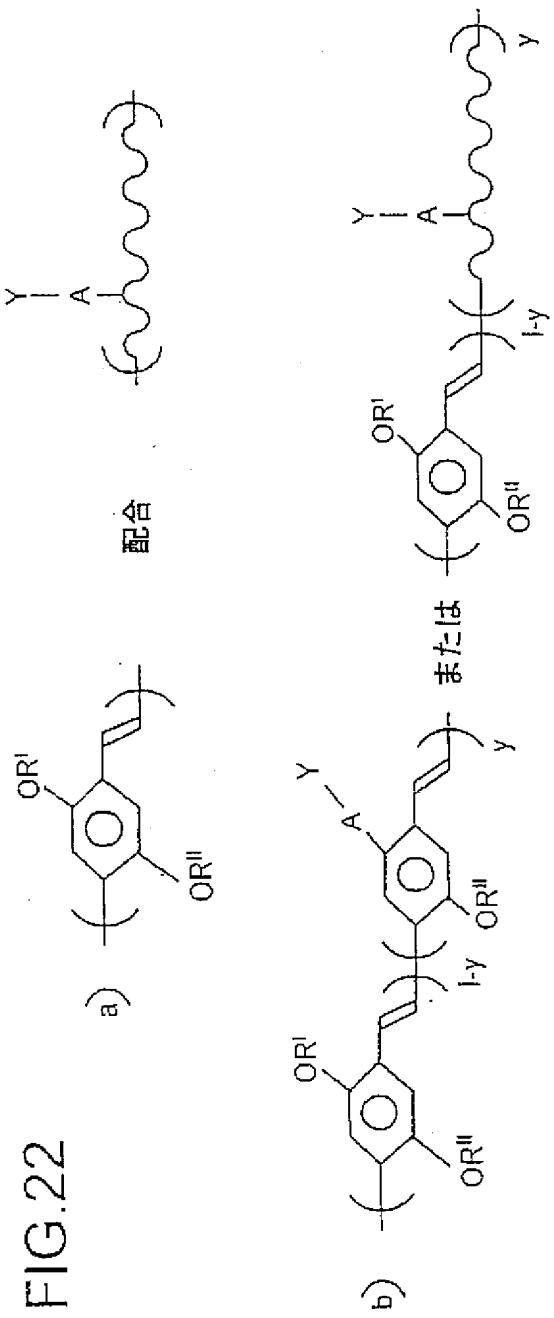
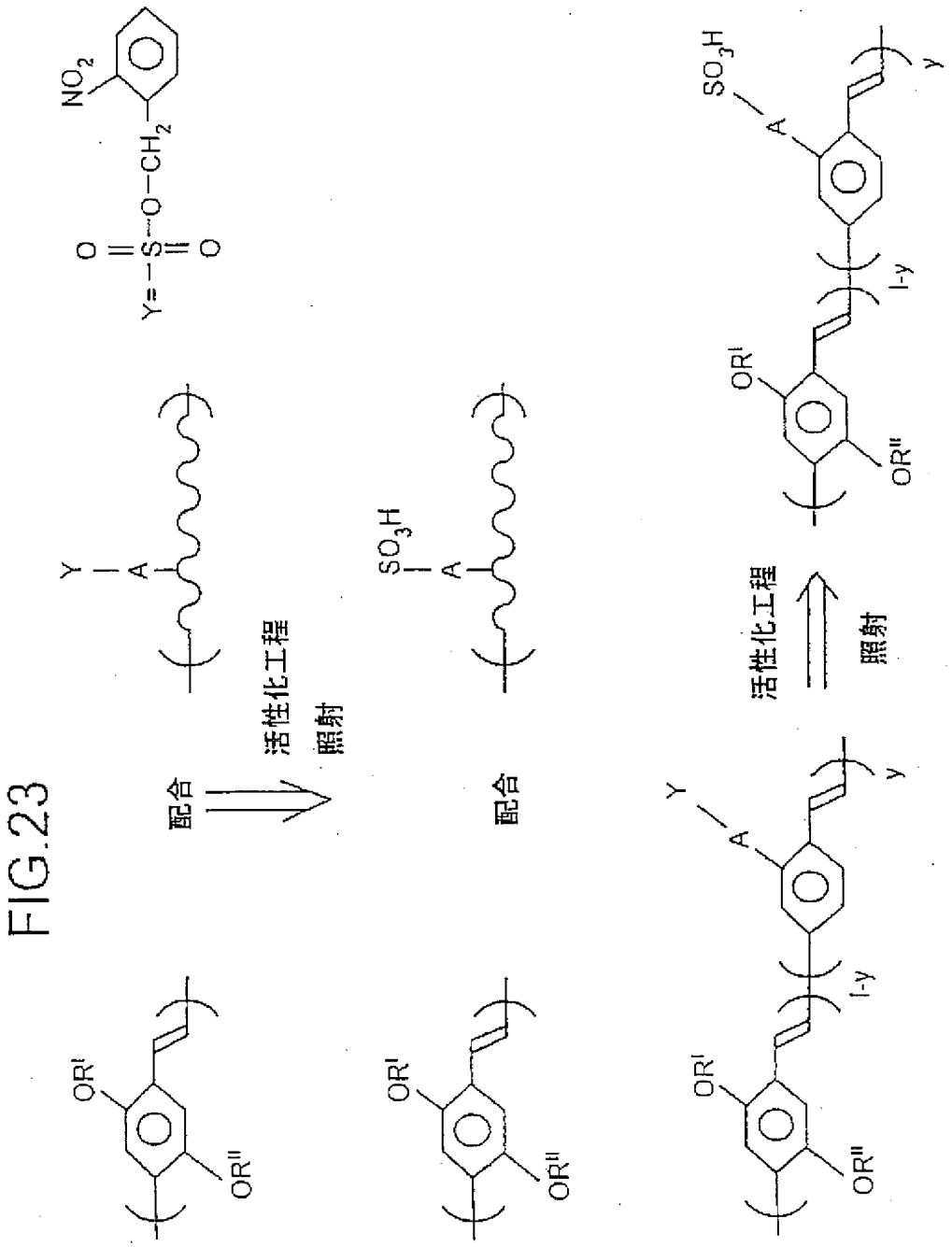


FIG.22

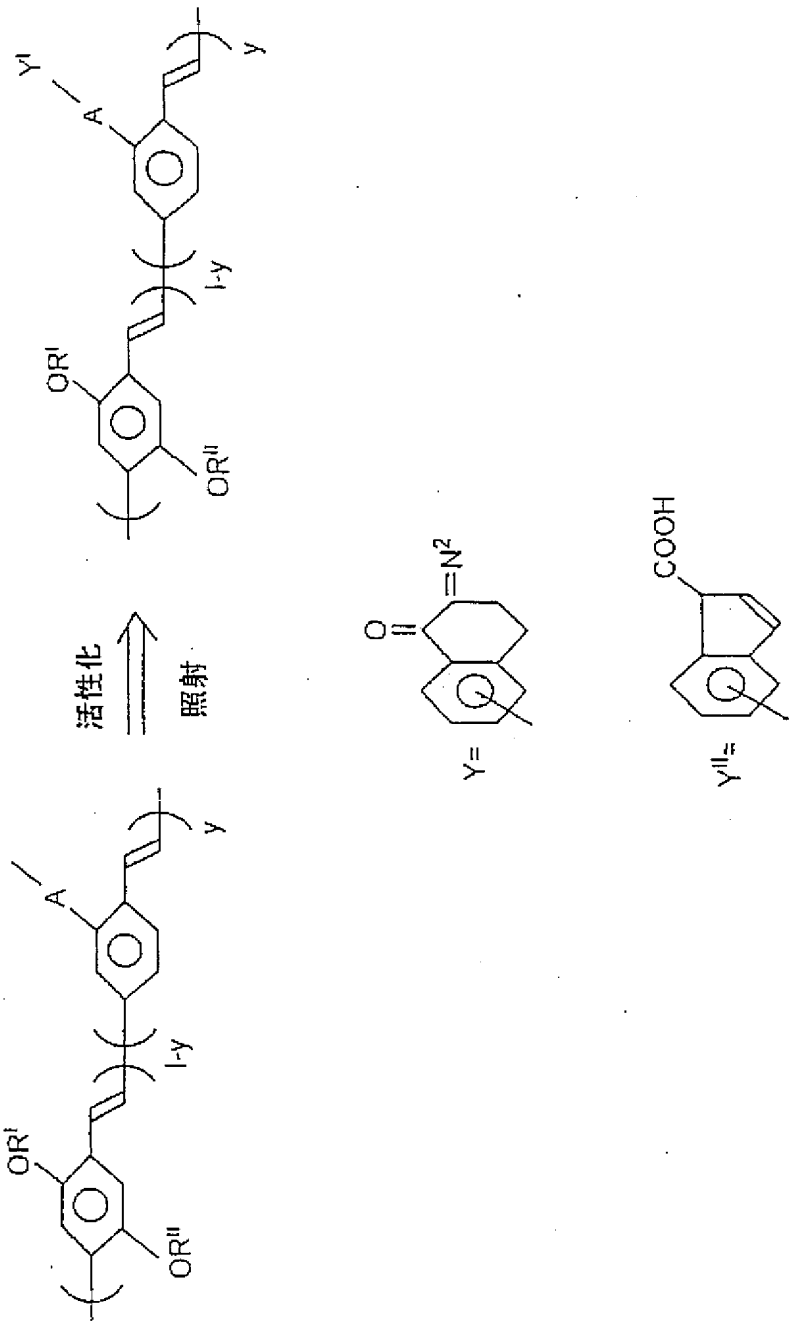
【図２３】

FIG.23



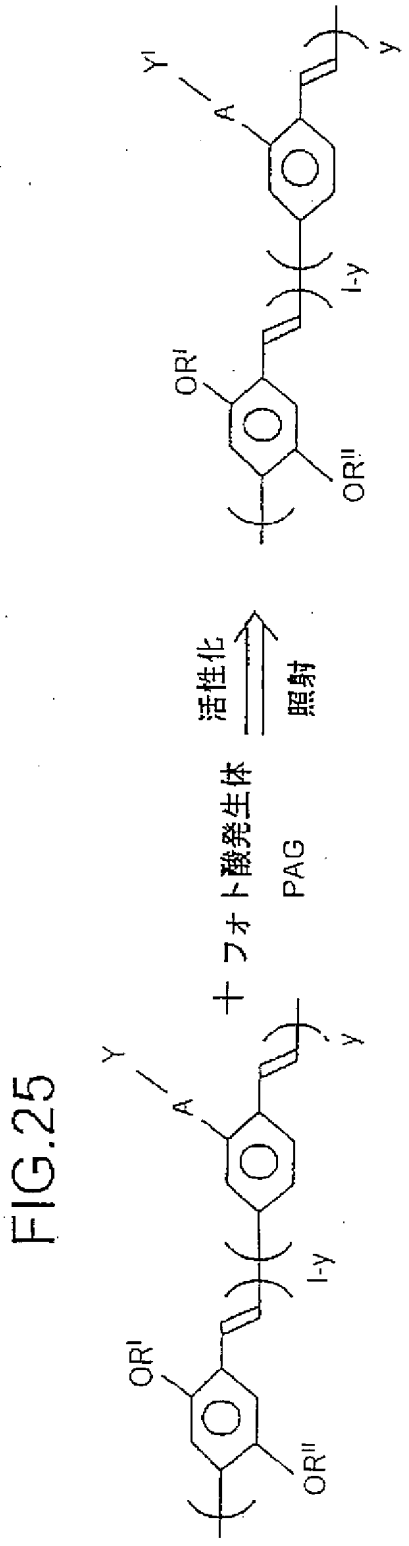
【図２４】

FIG.24



【図２５】

FIG.25



【図２６】

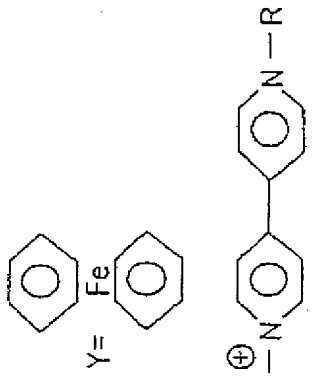
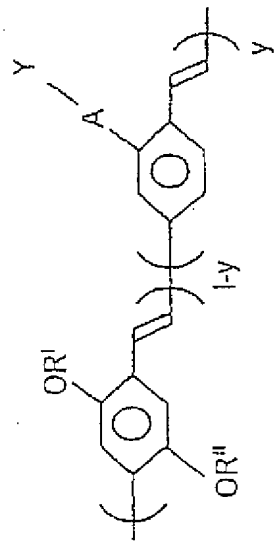
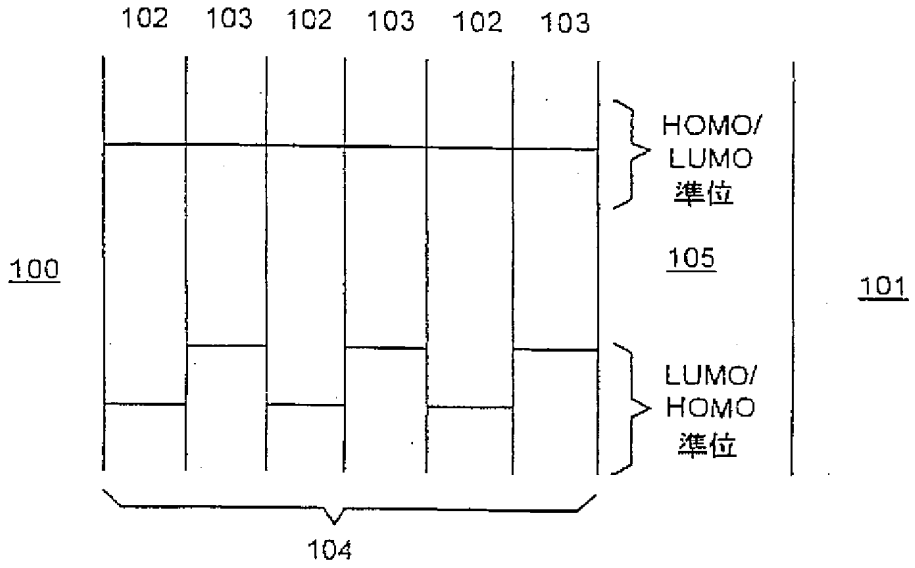


FIG.26



【図２７】

FIG.27


102
103
102
103
102
103
HOMO/
LUMO
準位
105
100
101
LUMO/
HOMO
準位
104

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No
PCT/GB 99/02263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L51/20 G02B6/12 G02B1/11 G02F1/015

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BABBOUSI B O ET AL: "ELECTROLUMINESCENCE FROM CDSE QUANTUM-DOT/POLYMER COMPOSITES" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 66, no. 11, 13 March 1995 (1995-03-13), pages 1316-1318, XP000503587 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,2,6, 20-22, 31,33-35
A	WO 97 24224 A (HEATH JAMES R ;LEFF DANIEL V (US)) 10 July 1997 (1997-07-10) page 7, line 16-27	1,2,6,7, 21,33-35

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 October 1999	04/11/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	De Laere, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/GB 99/02263

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CARTER S A ET AL: "ENHANCED LUMINANCE IN POLYMER COMPOSITE LIGHT EMITTING DEVICES" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 9, 1 September 1997 (1997-09-01), pages 1145-1147, XP000720223 ISSN: 0003-6951 cited in the application the whole document	1,2,4, 10,18, 20-22, 33-35
A	DE 195 43 205 A (BAYER AG) 22 May 1997 (1997-05-22) the whole document	1,2,20, 21,33-35
A	EP 0 795 941 A (SHARP KK) 17 September 1997 (1997-09-17) column 4, line 9-16	24

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/GB 99/02263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9724224 A	10-07-1997	AU 1743397 A	28-07-1997
		CA 2241183 A	10-07-1997
		EP 0914244 A	12-05-1999
DE 19543205 A	22-05-1997	CA 2190803 A	21-05-1997
		EP 0777279 A	04-06-1997
		JP 9148071 A	06-06-1997
		US 5917279 A	29-06-1999
EP 0795941 A	17-09-1997	GB 2311166 A	17-09-1997
		JP 10041590 A	13-02-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.[7]	識別記号	F I		テーマコード（参考）
G02F	1/01	G02F	1/355	3K007
	1/355	H05B	33/14	B 5F041
H05B	33/14	H01L	33/00	A 5F073
// H01L	33/00	H01S	5/20	
H01S	5/20	G02B	6/12	N

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ホー、ピーター
イギリス国、ケンブリッジ シービー２ １ティーピー、セント ジョーンズ カレッジ

(72)発明者 フレンド、リチャード、ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ シービー３ ９エルジー 、バートン ロード 37

Fターム(参考) 2H047 KA03 PA02 PA12 PA15 PA24 PA28 QA01 QA05 TA41
2H048 FA05 FA07 FA09 FA15 GA04 GA33 GA51 GA60 GA61
2H049 AA44 AA55 AA59 AA62
2H079 DA07
2K002 CA06 HA13
3K007 AB03 AB04 AB12 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
5F041 CA04 CA45 CA57 CB15
5F073 AA63 AB17 CA24